

ALTERNATIVAS PARA EL MANEJO DE LAS AGUAS  
RESIDUALES EN LA INDUSTRIA DE CURTIDURIA  
UN ANALISIS DE LA BIBLIOGRAFIA

JORGE HUMBERTO SIERRA CARMONA

T R A B A J O

Presentado a la División de Estudios de  
Posgrado de la

FACULTAD DE INGENIERIA

de la

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

como requisito para obtener  
el grado de

MAESTRO EN INGENIERIA  
( AMBIENTAL )

CIUDAD UNIVERSITARIA, D.F. NOVIEMBRE DE 1985



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



DEPFI

T. UNAM  
1985  
SIE

APROBADO POR EL JURADO:

Presidente	<u>DR. PEDRO MARTINEZ PEREDA</u>
Vocal	<u>M EN C. FRANCISCO MONTEJANO URANGA</u>
Secretario	<u>M EN I. GEORGINA FERNANDEZ VILLAGOMEZ</u>
Suplente	<u>DR. ALFONSO GARCIA GUTIERREZ</u>
Suplente	<u>M EN C. EDMUNDO IZURIETA RUIZ</u>

## R E S U M E N

Este trabajo, basado en un análisis bibliográfico extenso, revisa brevemente el proceso de curtido tradicional y presenta los posibles efectos ambientales de sus residuos líquidos. Se encontró que en las operaciones previas al curtimiento se presenta el mayor consumo de agua y el mayor aporte de sólidos y DBO. Además, el contenido de cromo, sulfuros y alta carga orgánica empobrecen la imagen ambiental de este sector industrial.

Se discuten algunas medidas para disminuir el impacto ambiental de las descargas efluentes y minimizar la necesidad de tratamiento final, como es el caso de la reducción del consumo de agua y el reciclaje de las corrientes que contienen cromo y sulfuros, lo que se puede traducir en beneficios económicos.

También se presentan algunos métodos físico-químicos, relativamente simples y de bajo costo, que se pueden implementar cuando las modificaciones al proceso no son suficientes. Para el tratamiento biológico se presentan algunas alternativas, pero se destacan las zanjas de oxidación como solución futurista.

ALTERNATIVAS PARA EL MANEJO DE LAS AGUAS  
RESIDUALES EN LA INDUSTRIA DE CURTIDURIA  
UN ANALISIS DE LA BIBLIOGRAFIA

# INDICE

	Pagina
I INTRODUCCION	
1.1 Objetivos	2
1.2 Alcance	3
II DESCRIPCION DE LA INDUSTRIA DE CURTIDURIA	4
2.1 Materia prima	4
2.2 Productos químicos	5
2.3 Maquinaria requerida	7
2.4 Productos terminados	8
2.5 El proceso de curtimiento	9
2.5.1 Curtimiento de pieles de ganado vacuno	10
2.5.1.1 Proceso de curtimiento al cromo	10
2.5.1.2 Proceso de curtimiento vegetal	19
2.5.2 Curtimiento de pieles de ganado ovino	20
2.5.3 Curtimiento de pieles de ganado porcino	22
2.5.4 Curtimiento con aceite	23
2.5.5 Curtimiento con aluminio	23
2.6 Desarrollo de la industria de curtiduría en México	23
2.7 Localización geográfica actual de la industria de curtiduría en México	25
2.8 Algunas características socio-económicas de la industria de curtiduría en México	28
2.9 Personal ocupado	32
III CONSUMO DE AGUA Y CARACTERISTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA DE CURTIDURIA	35
3.1 Consideraciones generales	35
3.2 Requerimientos de agua	36
3.3 Volúmenes y características de las aguas residuales en las industrias de curtiduría	43
IV CONTAMINANTES IMPORTANTES Y LEGISLACION	52
4.1 Introducción	52
4.2 Reglamento para la prevención y control de la contaminación de aguas en México	54
4.3 Contaminantes importantes	56
4.4 Efecto de los efluentes de curtiduría sobre el ambiente	59
4.4.1 Cromo	59
4.4.2 Sulfuros	61
4.4.3 Carga orgánica	62
4.4.4 Otros contaminantes	64

	Pagina
V MEJORAMIENTO AMBIENTAL DEL PROCESO DE CURTIMIENTO	67
5.1 Introducci3n	67
5.2 Racionalizaci3n del consumo de agua	69
5.2.1 Control del consumo de agua en el proceso de producci3n y en las actividades de mantenimiento	69
5.2.2 Reciclaje y reuso de agua	71
5.3 Replanteamiento de las operaciones de encalado y pelambre	73
5.3.1 Sustituci3n del sulfuro en la operaci3n de pelambre cl3sica	73
5.3.2 Reciclaje de los licores del proceso cl3sico cal/sulfuro	76
5.3.3 Otros sistemas de reciclaje y/o remoci3n de compuestos espec3ficos	79
5.4 Disminuci3n de las descargas de cromo	81
5.5 Disminuci3n de las descargas de curti <sup>en</sup> tes vegetales	85
5.6 Aspectos econ3micos de la introducci3n de reciclaje y otras tecnolog3as	88
VI TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS LIQUIDOS DE CURTIDURIAS	91
6.1 Introducci3n	91
6.2 Tratamiento conjunto de los residuos l3quidos municipales con los de curtidur3as	95
6.3 Tratamiento individual de los residuos l3quidos de curtidur3as	98
6.3.1 Tratamiento preliminar	98
6.3.1.1 Cribado	99
6.3.1.2 Tratamiento individual a los licores de cromo y a los licores de cal y sulfuro	99
a) Tratamiento de los licores de cal y sulfuro	100
(1) Oxidaci3n catal3tica de sulfuros	100
(2) Oxidaci3n qu3mica	103
(3) T3cnicas de precipitaci3n	104
b) Tratamiento de los licores de cromo	104
6.3.1.3 Mezclado del efluente, homogenizaci3n y regulaci3n del gasto	107
6.3.2 Tratamiento primario	108
6.3.2.1 Pretratamiento del efluente	110
a) Qu3micos empleados para la coagulaci3n-floculaci3n	110
b) D3sis y dosificaci3n de los coagulantes y floculantes	111
6.3.2.2 Sedimentaci3n	112
a) Eficiencia de la sedimentaci3n	115
b) Flotaci3n	117

	Página
(1) Electroflotación	117
(2) Flotación con aire	118
6.3.3 Tratamiento secundario	120
-6.3.3.1 Lodos activados	121
a) Lodos activados de alta carga	123
b) Lodos activados de baja carga (Aereación extendida)	123
6.3.3.2 Zanjas de oxidación	124
6.3.3.3 Lagunas de estabilización	128
a) Lagunas aireadas	129
b) Lagunas anaeróbicas	130
c) Lagunas facultativas	131
6.3.3.4 Clarificación secundaria	133
6.3.4 Manejo y disposición de lodos	133
a) Sistemas de deshidratación de lodos	134
(1) Espesadores	134
(2) Filtros a presión	134
(3) Máquinas deshidratadoras de banda continua	135
b) Lechos de secado	135
6.3.5 Eficiencia del tratamiento	137
 VII DISCUSION	 139
7.1 Conclusiones	140
7.2 Recomendaciones	143
 ANEXOS	
A. Procesos de curtimiento vegetal y al cromo típicos y cantidades de agua y químicos por cada 1000 Kg de pieles sa- ladas	
B. Características de los efluentes de proce- sos de curtimiento típicos, tecnología se- mitradicional	
C. Esbozo del proceso de curtimiento típico- "Tecnología Semitradicional"- para la fi- bra superior del cuero	
D. Carta de solicitud de apoyo a la Cámara Nacional de la Industria de Curtiduría	

#### Bibliografía

## INDICE DE TABLAS

		Pagina
Tabla 2.1	Localización y participación en la producción de la industria de <u>curtiduría</u> en México	27
Tabla 2.2	Localización de la industria de <u>curtiduría</u> en México	27
Tabla 2.3	Tipología y participación en la <u>producción</u> de la industria de <u>curtiduría</u> en México	28
Tabla 2.4	Estadísticas oficiales de la <u>producción</u> nacional de cueros crudos en el año 1981	29
Tabla 2.5	Producción estimada de <u>pieles</u> terminadas en México, en el año 1982	29
Tabla 2.6	Importación de materias primas por la industria de <u>curtiduría</u> Mexicana en 1983	31
Tabla 2.7	Importación de productos químicos por la industria de <u>curtiduría</u> Mexicana en el año 1983	32
Tabla 2.8	Indices económicos de la industria de <u>curtiduría</u> Mexicana	33
Tabla 2.9	Personal ocupado y sueldos percibidos en la industria de <u>curtiduría</u> Mexicana en los años 1965, 1970 y 1975	34
Tabla 3.1	Indices de consumo de agua en las industrias de <u>curtiduría</u>	39
Tabla 3.2	Volumen de agua (porciento) <u>consumido</u> en las operaciones de ribera	41
Tabla 3.3	Relación entre volúmenes de <u>producción</u> y de agua consumida en una <u>curtiduría</u> típica de E.U.A.	42
Tabla 3.4	Volúmenes y características de las <u>aguas</u> residuales en <u>curtidurías</u>	42

	Pagina
Tabla 3.5 Contaminación mínima inevitable en el curtimiento de pieles, con cromo	45
Tabla 3.6 Carga de contaminantes en efluentes de curtidurías	47
Tabla 3.7 Concentración de contaminantes en efluentes de curtidurías	48
Tabla 3.8 Porcentajes relativos y fuentes potenciales de contaminantes en curtidurías	49
Tabla 3.9 Características de las aguas residuales en el procesamiento de pieles curadas	50
Tabla 4.1 Parámetros significantes en los desechos líquidos de la industria de curtimiento y terminado de pieles y cueros	57
Tabla 4.2 Limitaciones factibles para efluentes de curtidurías, según la EPA	58
Tabla 4.3 Limitaciones existentes para efluentes de curtidurías, en E.U.A	58
Tabla 4.4 Requerimientos de dilución de los desechos líquidos de curtidurías, para la protección de varios usos benéficos de las aguas receptoras	65
Tabla 5.1 Contaminación generada en la operación de pelambre	74
Tabla 5.2 Efecto del reciclaje de los licores de cal y sulfuro en las operaciones de remojo, pelambre y lavado	76
Tabla 5.3 Químicos empleados para la remoción del $\text{Na}_2\text{S}$ de los efluentes	80
Tabla 5.4 Beneficios económicos logrados en un estudio de reciclaje de cal y sulfuros	90
Tabla 5.5 Beneficios económicos logrados en un estudio de reciclaje y recuperación de cromo	90

	Pagina
Tabla 5.6 Beneficio económico alcanzado en una instalación de recuperación de cromo	90
Tabla 6.1 Eficiencia de la sedimentación simple en el tratamiento de los residuos líquidos de curtidurías	116
Tabla 6.2 Efecto de diferentes químicos en la remoción de los sólidos suspendidos y de la DBO, en una muestra compuesta del efluente de curtidurías	116
Tabla 6.3 Características del efluente final del tratamiento primario	117
Tabla 6.4 Eficiencias de algunos procesos de tratamiento de efluentes de curtidurías.	138

## INDICE DE FIGURAS

		Pagina
Figura 1	Diagrama de flujo del proceso de curtición de cueros	10
Figura 2	Diagrama de flujo de materiales en la operación de pelambre	13
Figura 3	Diagrama de flujo de materiales en la operación de descarne y división de la piel	14
Figura 4	Diagrama de flujo de materiales en la operación de desencalado o purga	15
Figura 5	Diagrama de flujo de materiales en las operaciones de curtimiento y "pickle"	16
Figura 6	Diagrama de flujo de materiales en las operaciones de recurtimiento, pintado y engrasado	17
Figura 7	Sistema de recirculación de aguas conocido como "Proceso de Bailey <u>mo</u> dificado"	77
Figura 8	Diagrama de flujo de un sistema de recirculación de los licores de la operación de pelambre	77
Figura 9	Esquema simplificado de un sistema para la precipitación y recuperación de cromo	86
Figura 10	Sistema LIRI para curtimiento vegetal de cueros para suelas, sin efluentes	86
Figura 11	Torre de oxidación catalítica (difusores)	106
Figura 12	Tanque de oxidación catalítica (aerador sumergido)	106
Figura 13	Esquema de una unidad para precipitación de cromo	106
Figura 14	Elevación de un tanque sedimentador de flujo horizontal	114

	Página
Figura 15 Tanque de sedimentación de flujo vertical	114
Figura 16 Diagrama de flujo esquemático del tratamiento físico químico factible para efluentes de curtidurías	118
Figura 17 Unidad de flotación de aire disuelto típica	127
Figura 18 Zanja Pasveer (zanja de oxidación)	127
Figura 19 Representación esquemática del flujo en una laguna aireada	136
Figura 20 Esquema típico de la construcción de un lecho de secado de lodos.	136

## INTRODUCCION

El estudio de la calidad del medio ambiente como una de las formas para mejorar el nivel de vida de las gentes se constituye, conjuntamente con el estudio del desarrollo socioeconómico de las comunidades, en elemento fundamental de los actuales procesos de planificación. El desarrollo planificado bajo la óptica ambiental, exige tener en cuenta las diferentes actividades humanas para crear mecanismos de control y/o para inducir su localización, de acuerdo con el ordenamiento territorial. En el marco de esta generalidad se tienen que incluir las actividades industriales, dentro de las cuales las curtidurías e industrias asociadas se han destacado, al igual que otras, como fuente importante de molestias ambientales.

En razón al estigma que pesa sobre la industria de la curtiduría y teniendo en cuenta los delineamientos de la Conferencia de Estocolmo sobre el Ambiente Humano en 1972, muchos organismos de carácter nacional e internacional, universidades, investigadores particulares, etc. Se han venido ocupando de las consideraciones ambientales de la industria de la curtiduría. Todos los estudios realizados constituyen un antecedente e inventario natural para revisar todos los aspectos concernientes a la industria, especialmente en lo relacionado con las acciones que probablemente mitiguen los problemas ambientales que presentan.

La industria de curtiduría, en muchos países, ha realizado grandes esfuerzos para reducir su impacto ambiental negativo; de igual forma, las autoridades gubernamentales, en razón al creciente conocimiento de los aspectos ambientales, han incrementado su interés en conocer medios que puedan disminuir la contaminación y que permitan evaluar el impacto económico, sin tener que recurrir a la introducción de los estándares de calidad de las descargas adoptados en países desarrollados. En suma, la tendencia actual consiste en evitar la confusión de los curtidores, ante su incapacidad de obtener una guía para mejorar la imagen ambiental de este importante sector industrial.

Entonces, este trabajo constituye un intento para delinear algunas estrategias para reducir la degradación ambiental, conservar el recurso hídrico y, en alguna medida, minimizar el estigma que soporta la industria curtidora porque este sector industrial es de vital importancia en muchos países en desarrollo que poseen muy ricas fuentes de materia prima para esta industria.

### *1.1 Objetivos*

El objetivo fundamental de este trabajo consiste en identificar y presentar, con base en investigación bibliográfica extensa, el problema de contaminación del recurso hídrico que ocasionan los residuos líquidos generados en las operaciones de curtido de la industria de la curtiduría,

conjuntamente con la presentación de algunos medios para mejorar la calidad de los efluentes mediante modificaciones en el proceso y/o técnicas para el tratamiento de los efluentes de curtidurías.

El trabajo puede ser una guía para empresarios y urbanistas, en relación con el mejoramiento del impacto ambiental de las curtidurías, tanto de nueva creación como ya existentes.

### 1.2 Alcance

El trabajo no pretende ofrecer ningún proceso o teoría nuevos, por el contrario se basa en la literatura y en investigaciones realizadas en diferentes países, tales como Argentina, Brasil, Colombia, México, Estados Unidos de Norteamérica y algunos países Europeos.

No se entra a detallar la gran variedad de tecnología especializada disponible en la actualidad, ni los aspectos financieros involucrados en el mejoramiento ambiental y en el tratamiento a efluentes, campos que quedan abiertos para complementar el presente trabajo. De todas maneras este material se considera de utilidad para una amplia gama de personal: Autoridades de Salud, planificadores, empresarios, ingenieros, técnicos de curtidurías, etc.

## CAPITULO II

### DESCRIPCION DE LA INDUSTRIA DE CURTIDURIA

La industria de Curtiduría se dedica al curtimiento de pieles de animales. Los cueros producidos se clasifican en pesados y ligeros y se utilizan para la fabricación de gran variedad de productos como son las sillas de montar y calzado, bolsas para dama, etc. Para la transformación de los cueros en pieles se utilizan sustancias curtientes, productos químicos auxiliares y agua.

#### 2.1 Materia Prima

La industria de curtiduría emplea como materia prima pieles provenientes de ganado: bovino, ovino, caprino y equino; de reptiles, en especial lagartos y víboras; de tortuga y de tiburón; también se emplea el plumaje de algunas aves, según la descripción de Eye y Liu [19].

La piel consta de tres capas: *epidermis*, cutícula o capa exterior; *dermis*, capa interior y *carosidad* y *tejidos grasos*. El material seco de la piel es casi enteramente proteína, de la cual el 85% es colágeno ( $C_{102} H_{149} O_{38} N_{31}$ ), aunque también contiene cantidades menores de lípidos, albuminas, globulina y carbohidratos.

Cuando la materia prima está en su estado original, crudo, se le denomina cueros de res, pieles de cabra, pieles de borrego, pieles de tortuga, etc., pero cuando entra al proceso de curtimiento, a la que va a servir para suela se le designa cueros y a la que va a servir para corte de calzado se le designa pieles, etc. Los cueros de res que se curtirán para pieles son divididos para dejarlos al grueso deseado por la parte de la flor o epidermis; la parte rebajada toma el nombre de carnaza.

2

## 2.2 *Productos Químicos*

Son muy variados los productos químicos empleados en el preparado, curtimiento, pintado y acabado de los cueros y pieles. Para el curtimiento vegetal se usan maderas y cortezas de plantas que contienen taninos, pero para el curtimiento "mineral" se usan sales de cromo y curtientes sintéticos. La industria de curtiduría utiliza principalmente, entre otros, los siguientes productos químicos:

aceites

colorantes, pigmentos y resinas

detergentes y otros materiales tenso-activos

lacas y disolventes

ácido acético

ácido fórmico

ácido oléico

ácido sulfúrico, en gran cantidad

ácido disulfónico

licor de cromo (15.5% de  $Cr_2 O_3$ ) en gran cantidad

extracto de quebracho atomizado, en gran cantidad

bicromato de sodio, en gran cantidad

cal, en gran cantidad

sal de mar molida

sulfatos de amonio y de aluminio

sulfuro de sodio (sodia)

La cantidad de productos químicos depende, entre otros factores, de la capacidad de producción, del producto terminado y del proceso utilizado. Los requerimientos por etapa del proceso, con algunas variantes, son los siguientes [1]:

<i>Etapa del proceso</i>	<i>Productos químicos</i>
lavado -----	agua
remojo -----	sulfuro de sodio, hidróxido de calcio, bactericidas, agua
encalado -----	sulfuro de sodio, hidróxido de calcio, soledrato de sodio, agua
desencalado -----	sulfato de amonio, bisulfito de sodio, ácido muriático, agua
precurtimiento ----	extracto de mimosa, agua
curtimiento -----	extracto de castaño, o de mimosa, o de quebracho, agua
blanqueo -----	tanino sintético, agua
engrasado -----	tanino sintético, aceite sintético sulfonado, sulfato de aluminio o de magnesio y aceite de bacalao
baños -----	sulfato de magnesio, ceras, agua

### 2.3 Maquinaria Requerida

La maquinaria que utiliza la Industria de Curtiduría, varía de una a otra instalación según el grado de tecnificación. Solodkin [40] presenta una extensa relación de la maquinaria que necesita el sector de curtiduría, dentro de la cual se destaca la utilizada para:

descarnar

depilar

dividir cueros

estirar cueros

escurrir

raspar y rebajar cueros

desvenar

ablandar y suavizar cueros

esmerilar

cepillar

engrasar

aprestar

pulir

laminar suela

planchar y grabar

secar

lustrar

medir

pigmentar

marcar, etc.

#### 2.4 Productos terminados

Los productos finales son: "laminas de cuero" para suela, silletería, etc; "laminas de piel" para corte de calzado, confección, etc., o artículos para usos industriales.

La calidad y tipo de producto final depende tanto del tipo de materia prima empleada, como del uso final que se le ha ya asignado y del proceso de curtimiento seguido, pues hay diferencias entre uno y otro proceso como también en un mismo proceso.

A continuación se presentan algunos productos finales que se obtienen de acuerdo con el proceso de curtimiento utilizado:

Proceso de curtimiento	Producto final
vegetal -----	suela, guarniciones y tapicería. maletería y talabartería. Algunos cueros superiores, etc.
←cromo -----	cueros superiores. Guantes y prendas de vestir, etc.
←cromo y vegetal -----	algunas suelas y cueros superiores
←aluminio o aluminio-cromo -----	cueros superiores blancos, pieles con lana
aceite -----	gamúza

#### 2.5 El Proceso de Curtimiento

Esencialmente en el proceso de curtimiento ocurre una

reacción entre las *fibras de colágeno* ( $C_{102} H_{149} O_{38} N_{31}$ ) y el *agente curtiente*, produciéndose el cuero cuyas características son: fibras de colágeno insolubles en agua, resistencia, flexibilidad y durabilidad.

El proceso de curtimiento se nombra de acuerdo con el agente curtiente utilizado. Moore [30] destaca tres tipos de agentes curtientes radicalmente diferentes: 1) *taninos vegetales* ( $C_{14} H_{10} O_9$ ), glucósidos complejos de ácido tánico obtenidos de la corteza de varios árboles, maderas y frutos (cortezas de castaño, abeto y mangle, madera quebracho, etc.) a los cuales se les extrae el agua y luego se concentra su extracto, 2) *sales del metal cromo* en su forma trivalente o, como sustituto, sulfato de aluminio, 3) *aceites*, utilizados solo para tipos especiales de cuero, en particular para los gamuzados.

### 2.5.1 Curtimiento de pieles de ganado vacuno

#### 2.5.1.1 Proceso de curtimiento al cromo

La Figura 1 muestra el diagrama de flujo del proceso típico, pero en el Anexo A se presentan otros diagramas para indicar las cantidades de agua y productos químicos utilizados por cada 1000 kilogramos de materia prima.

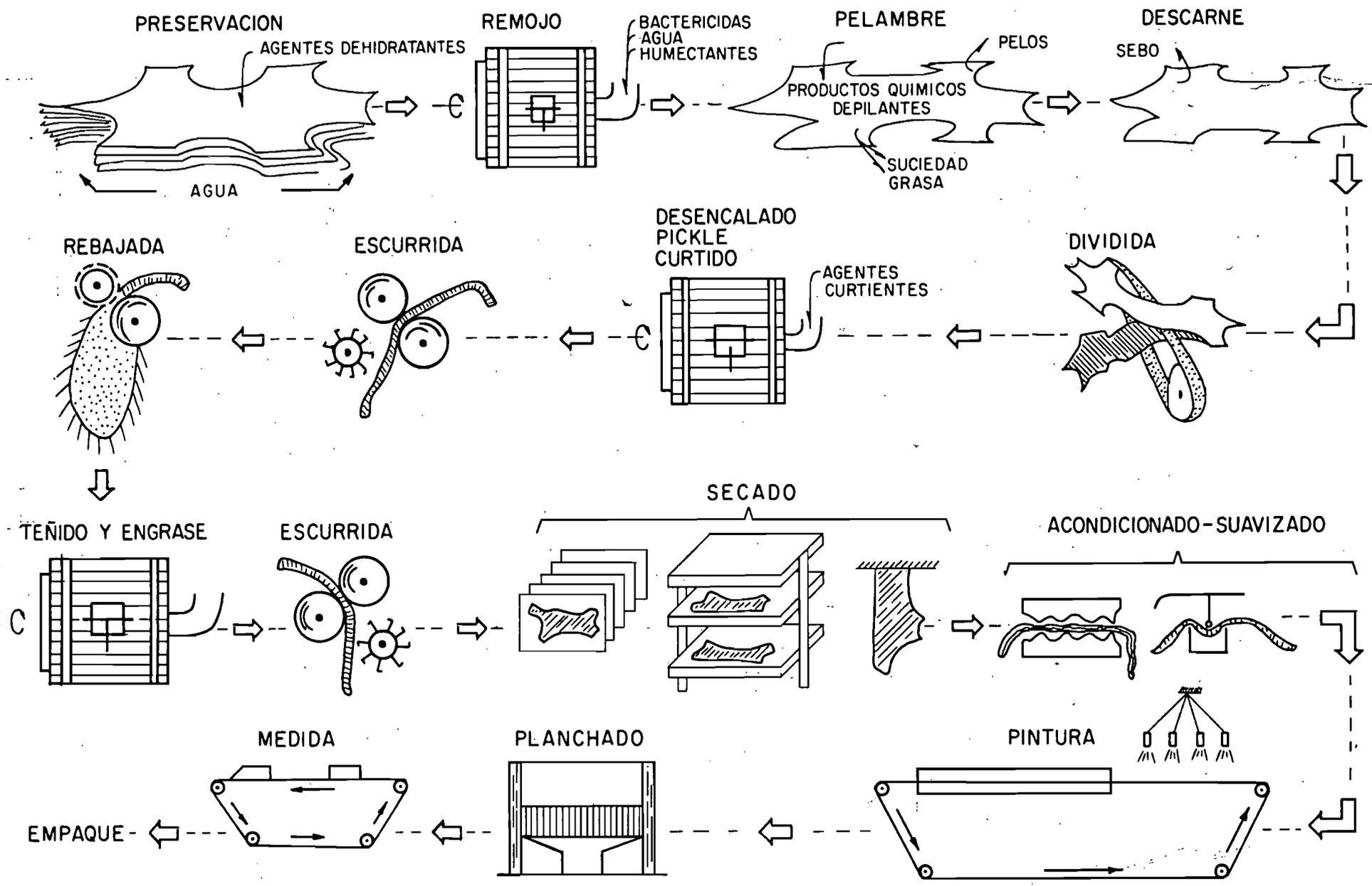


FIG 1 FLUJOGRAMA DEL PROCESO DE CURTICION DE CUEROS (Tomado de la Ref. 27)

## *Recepción y Acondicionamiento de pieles*

a) *Recepción.*- Lo más frecuente es que las curtidurías reciban las pieles saladas, sea en "verde" o "curadas". Las pieles verdes son curadas en el cuarto de empaque, extendiéndolas con el lado carnosos hacia arriba y cubriéndolas con sal, así se van colocando y salando, una sobre otra. La sal se absorbe y por difusión y ósmosis causa una reducción del contenido de humedad de la piel. Después de 10 a 30 días termina el curado y se procede al doblado individual para almacenarla.

Otra forma de conservar las pieles es someterlas a un "baño de salmuera" hasta que la sal sustituya parte de la humedad del interior de la piel.

b) *Almacenamiento.*- Después del curado y doblado las pieles se almacenan, pero normalmente no se requiere ninguna condición especial de almacenamiento.

c) *Lavado y remojo.*- El lavado y remojo se realizan en "bateas", provistas o no de paletas de agitación, o en "tambores giratorios" o en "procesadores de pieles" (mezcladores de concreto con recubrimientos especiales).

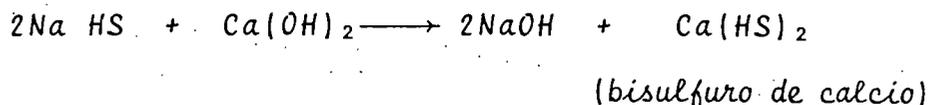
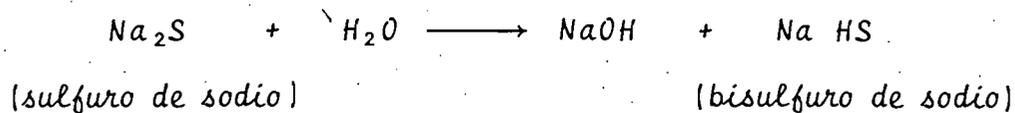
Gloyna [25] indica que la cantidad de agua requerida es menor si se usan procesadores y mayor si se usan bateas.

Las pieles se remojan para restaurarles la humedad y darles

flexibilidad; se lavan para removerles la suciedad, sal, sangre, proteínas no fibrosas, etc. La operación tiene una duración aproximada de 24 horas y la descarga es intermitente.

d) *Depilado (pelambre)*. - En la operación de depilado se utiliza una solución acondicionadora, contenida en bateas, en tambores o en procesadores. Durante esta etapa del proceso se afloja y remueve el pelo de la piel y, mediante el "encalado", se produce su hinchamiento para facilitar su división en dos partes: flor y carnaza.

La intensidad de la solución acondicionadora y el tiempo de contacto dependen de si el pelo se quiere arrancar mecánicamente, para fines comerciales, o solubilizarlo. La solución acuosa contiene especialmente sulfuro de sodio y cal:



El bisulfuro disuelve la queratina, proteína indeseable, sin atacar el colágeno de la piel; el hidróxido de sodio saponifica las grasas y produce el hinchamiento del colágeno.

El depilado contribuye significativamente en la generación de desechos líquidos, pero López [28] indica que su aporte se puede disminuir haciendo recuperación y remoción mecánica del pelo y utilizando bateas o tambores para el acondicionamiento. El flujo de materiales se presenta esquemáticamente en la Figura 2

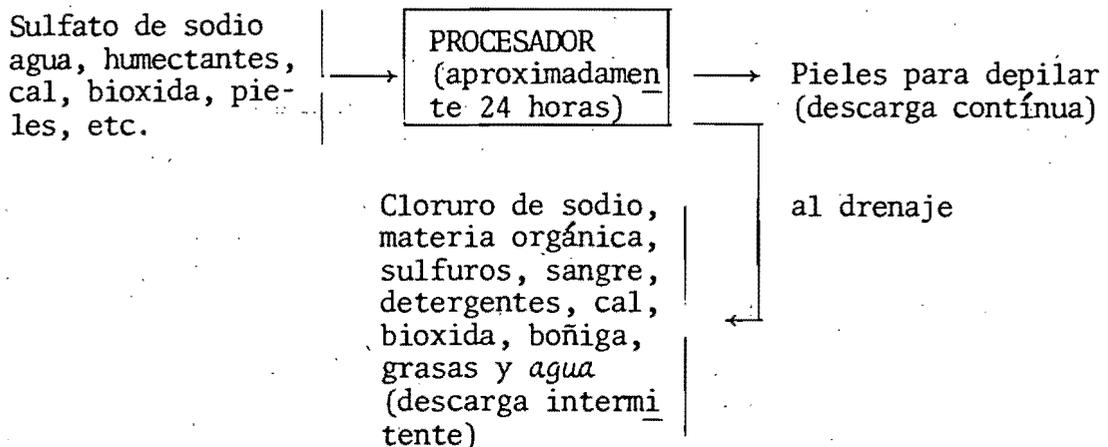


Figura 2 Diagrama de flujo de materiales en la operación de pelambre [10]

e) *Descarne y División de la Piel.*- El descarne es la remoción del tejido graso adiposo y de la carne contenida en la piel; las pieles se pasan a través de rodillos provistos de cuchillas en espiral y salen con espesor uniforme. Se recomienda el uso de agua fría para mantener las gorduras congeladas, pues son muy putrescibles. La operación de descarnado tiene una duración de 24 horas aproximadamente.

Una vez descarnadas, las pieles son desorilladas manual<sub>mente</sub>, y divididas, en máquinas especiales, en "la flor de la piel", parte superior y "la carnaza", parte inferior o del lado carnoso. El flujo de materiales de esta etapa del proceso se muestra en la Figura 3.

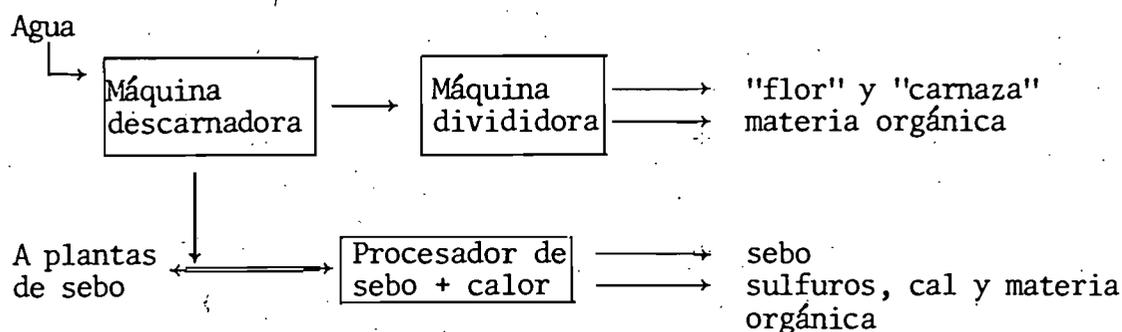


Figura 3 Diagrama de flujo de materiales en operación de descarnar y división de la piel.

### *Etapa de Curtimiento*

a) *Desencalado (purga)*. - La remoción de la cal es la primera etapa en la preparación de la piel para el curti<sub>miento</sub>; se realiza en bateas, tambores o en procesadores, usando una solución que contiene una enzima proteolítica, tal como pancreatina o tripsina, y una sal ácida, tal como sulfato de amonio.

En esta etapa del proceso, además de la disminución del pH, se logra reducir el hinchamiento, peptizar las fibras y re<sub>mover</sub> productos de la degradación de las proteínas como son la elastina y la queratosa. En la Figura 4 se presenta

un esquema del flujo de materiales, pero se destaca el hecho de que los baños son descargados con poca frecuencia y casi no contienen sustancias contaminantes.

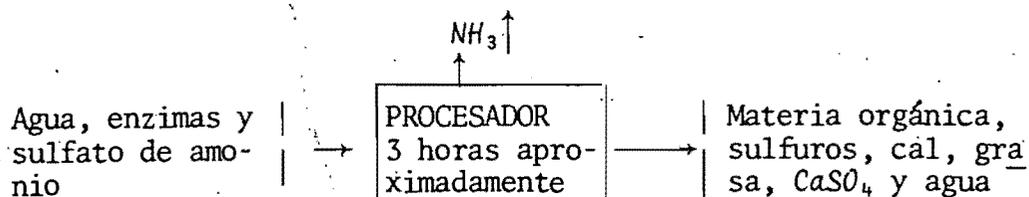


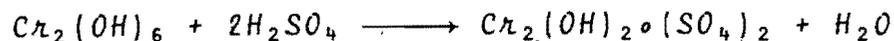
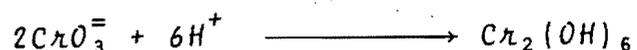
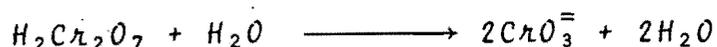
Figura 4 Diagrama de flujo de materiales en la operación de desencalamiento o purga

b) "Piquelado".- El "piquelado" constituye la segunda etapa en la preparación de las pieles para el curtimiento al cromo, aunque algunas veces se practica antes de aplicar un curtiente vegetal. Las pieles son sumergidas en una solución de ácido sulfúrico, clorhídrico o fórmico y cloruro de sodio: 75% ácido y 5 a 8% sal. El pH de la solución es del orden de 3 a 4, por lo que no tiene lugar la precipitación de sales de cromo.

La solución puede reutilizarse por largos períodos, reajustando su concentración; además, si se le adiciona el cromo, práctica muy usual, se puede continuar ahí mismo con la etapa de curtimiento. Las descargas son casi nulas.

c) Curtimiento.- El curtimiento se puede realizar por dos métodos: "un baño" y "dos baños". En el método de

"un baño" se utiliza sulfato crómico básico o cloruro crómico, además de cloruro de sodio o sulfato de sodio para acelerar la penetración de la sal crómica en la piel; este método toma 18 horas aproximadamente, incluyendo el "piquelado", ocurriendo las siguientes reacciones [5]:



En el método de los "dos baños", para el primer baño se utiliza una solución ácida de dicromato de sodio y un tiempo de contacto cercano a las 3 horas; en el segundo baño se utiliza un agente reductor, un sulfuro o un tiosulfato.

La solución de cromo se descarga cuando esta lo suficientemente agotada, aunque algunas industrias practican el reciclaje y la recuperación del cromo. El curtimiento en conjunto con el "piquelado" da lugar al flujo de materiales indicado en la Figura 5

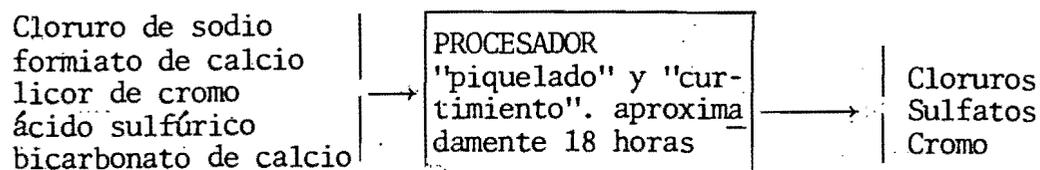


Figura 5 Diagrama de flujo de materiales en las operaciones de curtimiento y "piquelado"

d) *Escurrido y rebajado.*- La piel se hace pasar a través de rodillos para eliminar el agua que contiene. Luego del escurrimiento la piel se somete a esmerilado para calibrar su espesor.

### *Recurtimiento, pintado y engrase*

Antes de iniciar esta etapa del proceso, se practica una neutralización con bicarbonato de sodio y formiato de calcio (elevan el pH), agua a 40°C y ácido acético, más un enjuague adicional con agua a 40°C durante 40 minutos.

El desecho líquido generado es de baja concentración porque se utiliza gran cantidad de agua. El flujo de materiales se presenta en la Figura 6

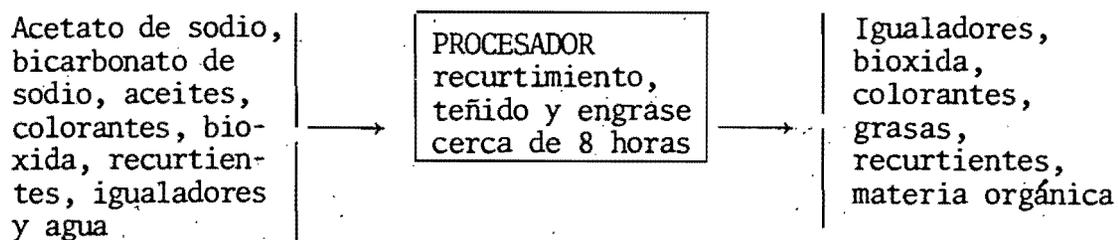


Figura 6. Diagrama de flujo de materiales en las operaciones de recurcimiento, pintado y engrasado

a) *Recurtimiento.*- El recurtimiento se practica para comunicar características diferentes al cuero; se utilizan agentes a base de cromo, vegetales u otros sintéticos.

b) "*Pintado*".- Consiste en aplicar colorantes sintéticos; puede efectuarse antes o después del engrase.

c) *Engrase*.- Consiste en adicionar aceites vegetales y animales sulfonados, sulfitados, emulsionados o sintéticos para reemplazar los aceites naturales que se pierden durante el acondicionamiento y curtimiento y para darle flexibilidad al cuero o piel.

### **Acabado**

Los "cueros" y "pieles" luego de un segundo escurrimiento son secados, suavizados, pintados, planchados y medidos.

El método de secado depende, entre otros factores, de la naturaleza del cuero o piel, de la extensión y tipo de curtimiento, del contenido de grasa y de la textura. Se puede realizar de muy diversas maneras: colgándolos en ganchos o palos estacionarios, clavándolos en tableros, dentro de secadores continuos de túnel, pegándolos en láminas de aluminio o vidrio en secadores de túnel o en desvanes de secado, por contacto (planchas calientes), al vacío, etc.

El suavizado, la pintura, planchado y medición se realizan con maquinaria moderna, pero no se generan desechos líquidos.

### 2.5.1.2 *Proceso de curtimiento vegetal*

El proceso de curtimiento vegetal se asocia generalmente con la producción de suela. El diagrama de flujo del proceso es como se indica en la Figura 1 y en el Anexo A, variando únicamente el agente curtiente y las formulaciones cuantitativas.

El proceso se realiza en tambores o, de preferencia, en bateas porque los tiempos de contacto son mayores. Las pieles se pasan a través de una serie de soluciones con concentraciones decrecientes de taninos, para garantizar un buen curtimiento y aprovechar al máximo el agente curtiente.

Es práctica común incluir una operación de blanqueo después del curtimiento o recurtimiento; el blanqueo consiste en un tratamiento consecutivo con una solución débil de bicarbonato de sodio u otro álcali, una solución ácida débil, frecuentemente de ácido sulfúrico y un enjuague final con agua. Se utilizan cerca de 0.75 libras de cal-sosa y 2 libras de ácido sulfúrico por cada 100 libras de piel [30], siendo necesario preparar las soluciones diariamente, pues se descargan al drenaje después de ser utilizadas.

El desecho líquido generado en este proceso es muy significativo como contaminante, no obstante la reutilización y el grado de agotamiento que sufren las soluciones curtientes

Cuando la solución no se recircula, se puede utilizar en el recurtimiento o someterse a evaporación para recuperar el agente curtiente, es decir, el tanino.

#### 2.5.2 Curtimiento de pieles de ganado ovino

En el curtimiento de pieles de ganado ovino no se realiza la etapa de acondicionamiento, pero se introduce la de desengrase.

a) *Recepción.*- Las pieles son saladas, curadas y atadas en paquetes de una docena; generalmente se les remueve la lana.

Las pieles "piqueladas" y sin lana se conservan en una solución salina y ácida, pero cuando tienen lana se omite la condición ácida.

b) *Almacenamiento.*- Las pieles "piqueladas" que se van a retener por períodos muy grandes, se deben conservar a temperaturas inferiores a los 30°C (86°F).

c) *Descarne.*- Igual que para las pieles de ganado vacuno.

d) *Desengrase.*- El desengrase se practica para recuperar la grasa como subproducto que puede ser utilizado en la misma industria.

La grasa es saponificada mediante tratamiento con solución de carbonato de sodio, puede ser extraída usando un solvente conteniendo un detergente, seguido de un lavado con solución ácida.

Cuando a las pieles no se les remueve la lana el consumo de agua es sustancialmente mayor y usualmente no se recupera la grasa.

En esta etapa del proceso se generan desechos líquidos y algunos vapores, incluyendo solventes que escapan a la atmósfera.

e) *Curtimiento*. - El agente curtiembre a usar es función del producto final deseado; sin embargo la mayoría de las Curtidurías siguen el proceso al cromo.

f) *"Pintado"*. - Las pieles son coloreadas con una solución de colorantes sintéticos, ácidos o básicos, en tambores. Antes de la coloración se puede efectuar un blanqueo.

g) *Engrase*. - Igual que en el curtiembre de pieles de ganado vacuno.

h) *Acabado*. - Igual que en el curtiembre de pieles de ganado vacuno, pero no se generan desechos líquidos sino en las actividades de limpieza.

### 2.5.3 Curtimiento de pieles de ganado porcino

Las pieles de cerdo que han de someterse a curtiembre reciben tratamiento y cuidados especiales desde el momento mismo de sacrificio del animal; Pruitt [36] hace alusión a las "máquinas desolladoras", utilizadas por las casas empaquetadoras de carne, para preparar las pieles para curtiembre; la máquina remueve el exceso de grasa y, en esencia, los pelos.

El proceso se realiza en grandes tambores, tipo molino, con 10 pies de diámetro y 10 pies de longitud, cada molino puede procesar 9000 libras de pieles crudas por ciclo de aproximadamente 24 horas.

a) *Desengrase.*- La grasa se remueve con agua caliente y detergentes o con solventes, aunque estos últimos se usan cada vez menos por su alta volatilidad. Cuando se utiliza agua caliente la grasa se retiene en un tanque de flotación y se recupera desnatando la superficie.

b) *Encalado.*- La aplicación de cal, en tambores, acondiciona las pieles, afloja los pelos y da protección bactericida.

Luego del desencalado se adicionan enzimas que "hinchán" la piel y la adaptan para el curtiembre.

c) "Piquelado".- Las pieles se tratan con una solución ácida.

d) *Curtimiento*.- Igual que para pieles de ovinos.

e) *Pintado, engrase y acabado*.- Igual que en los procesos descritos para vacunos y ovinos.

#### 2.5.4 *Curtimiento con aceite*

El curtimiento a base de aceites de pescado se aplica a pieles de lana. Las pieles son impregnadas con aceite y colgadas en galerías de secado hasta oxidar los aceites; en una solución de cal-sosa se remueve el exceso de aceites, los cuales se recuperan acidulando la solución alcalina.

#### 2.5.5 *Curtimiento con alumbre*

El alumbre se utiliza en sustitución de las sales de cromo, pero en la producción de cueros blancos.

#### 2.6 *Desarrollo de la Industria de Curtiduría en México*

La Curtiduría, como actividad artesanal a nivel mundial data desde antes de Jesucristo y se afirma que es casi tan antigua como el hombre. En México aún existen establecimientos artesanales, aunque el inicio de esta industria en el país se remonta al siglo XVI.

En la primera mitad del siglo XIX se empieza a destacar como sector industrial. La primera curtiduría importante se establece en "El Portillo de San Diego" aproximadamente en el año 1806, pero es en 1890 que se introduce la práctica de curtimiento al cromo, ya inventado por Denis en Francia en 1884 [5]. Así se experimentó un cambio importante en la actividad de curtiduría, pues se emplazan nuevos centros de producción en los estados de Michoacán, Jalisco, Guanajuato y Veracruz. A esta industria se la considera como la más antigua de México.

Parece concluyente que la industrialización en México se inició en el año 1916 ó 1917, cuando se introducen al mercado productos de muy buena calidad, se dá un aumento del consumo y se diversifican las aplicaciones, esto es, aparecen otras industrias diferentes a las de calzado y talabartería.

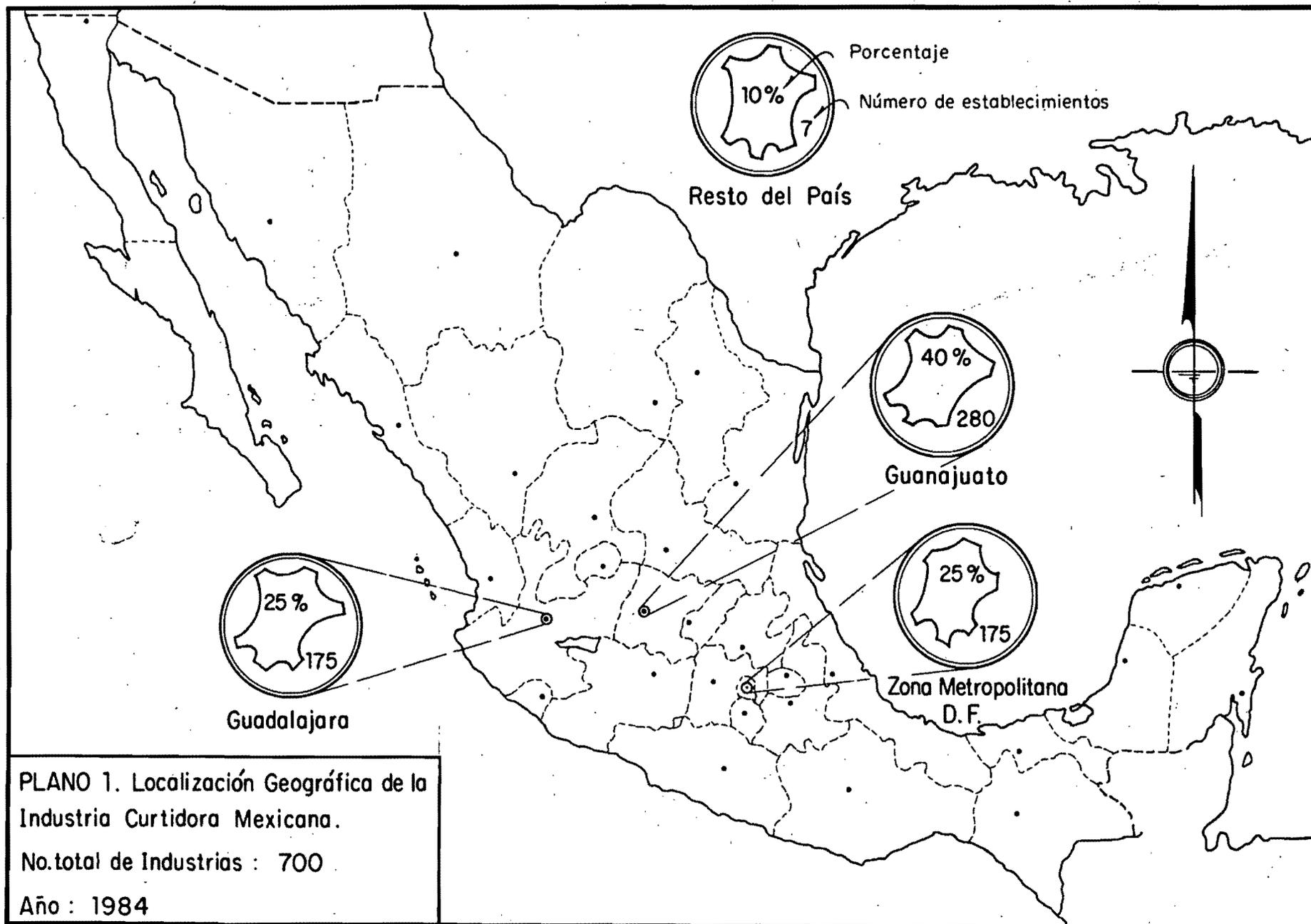
En general, López Portillo y Ramos [27] considera: "El desarrollo Industrial de México tuvo sus inicios al finalizar el siglo XIX con la instalación de empresas textiles, de cementos, de fabricación de cerveza y alimentos entre otras; sin embargo, será hasta la década de los cuarenta cuando, por escasez de bienes manufacturados a causa de la Segunda Guerra Mundial, se inicia realmente el desarrollo industrial del país", y puede ser que la curtiduría se tenga que incluir en esa opinión debido a la introducción

de tecnología más avanzada. En todo caso, entre 1930 y 1960 la curtiduría experimenta fluctuaciones de los coeficientes técnicos de eficiencia de capital, rentabilidad de capital y productividad del salario.

### *2.7 Localización Geográfica Actual de la Industria de Curtiduría en México*

El Distrito Federal y los estados de Jalisco, Guanajuato, Nuevo León, Puebla y Veracruz son los mayores productores de cueros y pieles crudas; de entre aproximadamente 700 empresas, el 90% están localizadas en Guanajuato, Zona Metropolitana del D.F. y Guadalajara; sin embargo, los estados de Jalisco y Guanajuato albergan un alto porcentaje de establecimientos de tipo familiar, con producciones sumamente raquílicas debido a la utilización de tecnología inadecuada y métodos de curtimiento que no les permiten competir con otros productores.

En las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3 y en el Plano 1 se presentan algunos datos sobre localización, tipología y participación en la producción de la industria de curtiduría en México. La localización se atribuye al desenvolvimiento económico de las zonas bajo mayor presión por esta actividad, pero se asocia especialmente a la producción de calzado en las mismas. La tipología se asocia con la participación en la producción, aunque Parker [34] la relaciona con los índices de consumo de agua y las características



de los desechos líquidos.

Tabla 2.1 Localización y participación en la producción de la Industria de Curtiduría en México

Localización	No.	%	Producción (%)
Valle de México	58	15.3	35.8
Guanajuato	178	46.8	20.2
Jalisco	108	28.4	21.5
Nuevo León	5	1.3	14.7
resto del País	31	8.2	7.8
total Nacional	380	100.0	100.0

Fuente: Censo Industrial de los Estados Unidos Mexicanos 1970-1975

Tabla 2.2 Localización de la Industria de Curtiduría en México\* [7]

Localización	%
Guanajuato	40
Zona Metropolitana, D.F.	25
Guadalajara	25
resto del País	10

\* 700 Empresas aproximadamente

Tabla 2.3 Tipología y participación en la producción de la Industria de Curtiduría en México [7]

Tipo de Industria	No.	%	Producción (%)
Artesanal	253	36.2	25
Medianamente Mecanizadas	295	42.2	
Altamente Tecnificadas	151	21.6	75

### 2.8 Algunas características Socio-económicas de la Industria de Curtiduría en México

En cuanto a su estructura de capital, la industria de Curtiduría es uno de los pocos sectores en donde prácticamente el 100% del capital es Mexicano. Hasta el año 1984 el capital manejado por el sector era del orden de los 20,000 millones de pesos, que sobre la base de 20,000 empleados da una cifra de 1000,000 de pesos por empleo concedido.

En México se transforman pieles de ganados bovino (incluidas la de becerro y ternera), caprino, ovino, equino y porcino; también se practica el curtimiento y acabado de pieles de tortuga, en poca cantidad pero de muy buena calidad.

Las Tablas 2.4 y 2.5 presentan información sobre producción de cueros crudos y procesados, para los años 1981 y 1982 respectivamente.

Tabla 2.4 Estadísticas oficiales de la producción Nacional de cueros crudos en el año 1981 [7]

cueros producidos	
Tipo	No.
Bovino	5'706,000*
Caprino	2'893,000
Ovino	1'427,000

\* Incluye becerro y ternera

Tabla 2.5 Producción estimada de pieles terminadas en México en el año 1982 [7]

Tipo de cuero	Millones de cueros y pieles
Res y ternera	7.5
becerro	1.5
borrego	1.2
cabra	5.0
caballo	0.1
cerdo	0.7

El sacrificio de ganado para el consumo en México no satisface las necesidades de la industria, es por eso que

tiene que importar parte de la materia prima. Los principales proveedores son los Estados Unidos de Norteamérica y, en menor proporción, Canadá, Nueva Zelanda y Brasil. Se importan pieles frescas saladas, secas, "piqueladas" y pieles de ganado menor húmedas curtidas al cromo (wet-blue).

La producción de "cuero de res" es el renglón más importante, procesándose la mayor cantidad en las ciudades de León, México, Guadalajara y Orizaba; las especies menores se procesan principalmente en el Area Metropolitana del Distrito Federal, Puebla, Monterrey y Toluca.

La producción se destina en un 85% al calzado y el resto, en orden decreciente, a marroquinería, confección, sillas de montar, etc.

La Industria de Curtiduría Mexicana tiene que importar además de materia prima algunos otros insumos porque la producción es deficiente o nula. Las Tablas 2.6 y 2.7 muestran las cifras correspondientes a importaciones en el año 1983. Los productos químicos importados en el mismo año alcanzan un costo del orden de 20 millones de dólares, por concepto de:

curtientes minerales de Aluminio y Zirconio  
Glutaraldehido

ácido fórmico  
 formiato de sodio  
 colorantes  
 sulfhidrato de sodio  
 sulfuro de sodio (complemento a la producción Nacional)  
 caseína láctica  
 clorito de sodio  
 aceite de bacalao  
 curtientes sintéticos (especiales no producidos en México)  
 algunos productos complementarios en el acabado  
 otros de menor importancia en cantidad.

Tabla 2.6 Importación de materias primas por la Industria de Curtiduría Mexicana en 1983 [7]

Cueros y pieles		Costo	
Tipo	No.	Unidad*	Total**
cuero de res	2'000,000	35	70
ternera	300,000	20	6
becerro	1'000,000	14	14
cabra	2'000,000	7	14
borrego	500,000	5	2.5
caballo	100,000	20	2.0
cerdo	300,000	5	1.5

\* Dólares Americanos

\*\* Millones de dólares

Tabla 2.7 Importación de productos químicos por la Industria de Curtiduría mexicana en el año 1983 [7]

Producto	Costo total *
Quebracho**	40.0
Mimosa**	18.0
Castaño**	1.4
Acacia negra**	1.6
Otras	20.0

\* Millones de dólares Americanos

\*\* Curtientes vegetales

En la Tabla 2.8 se presentan algunos índices económicos de la industria de curtiduría mexicana entre los años 1940 y 1970

### 2.9 Personal ocupado

En 1984 la Cámara Nacional de la Industria de la Curtiduría [7] estimó en 20,000 el número de personas empleadas; sin embargo las Tablas 2.8 y 2.9 muestran el comportamiento de este sector industrial en cuanto a la generación de empleos.

Tabla 2.8 Índices económicos de la industria de curtiduría mexicana [11]

Concepto	A ñ o						
	1940	1945	1950	1955	1960	1965	1970
Materias primas e insumos*	17,362	46,350	96,672	387,532	192,833	303,079	431,048
Personal ocupado	3,125	4,203	5,304	15,186	4,401	6,518	8,633
Número de establecimientos	139	452	918	842	566	537	570
Remuneración al personal*	3,525	8,374	20,506	76,626	42,085	77,037	167,511
Valor de la producción*	25,307	71,891	149,724	624,608	372,000	484,000	690,000
Capital invertido*	9,069	24,334	82,808	362,051	167,867	323,695	352,126
Valor de utilidades*	4,420	17,167	35,546	157,450	138,082	163,884	91,441

\* miles de pesos (precios de 1960)

Tabla 2.9 Personal ocupado y sueldos percibidos en la industria de curtiduría Mexicana en los años 1965, 1970 y 1975 [11]

Concepto	1965		1970		1975	
	Cantidad	Crecimiento	Cantidad	Crecimiento	Cantidad	Crecimiento
Número de establecimientos	537	100%	531	-1.12%	390	-26.55%
Personal ocupado (media)	6,518	100%	7,431	14.01%	5,449	-26.67%
Remuneración total*	156,394	100%	232,945	49.00%	260,942	12.00%
Obreros	5,001	100%	5,916	18.30%	4,607	-22.13%
Empleados	932	100%	1,005	7.83%	741	-26.27%
Personal que trabajó sin percibir sueldo o salario	585	100%	577	-1.37%	343	-40.55%
Días trabajados (media)	275	100%	278	1.09%	280	0.72%
Salarios*	89,743	100%	148,070	65.00%	155,293	5.00%
Sueldos*	46,975	100%	55,450	18.00%	56,456	2.00%
Prestaciones*	17,356	100%	25,932	49.00%	44,875	73.00%
Utilidades repartidas*	2,320	100%	3,540	53.00%	4,346	23.00%

\* miles de pesos

## CAPITULO III

### CONSUMO DE AGUA Y CARACTERISTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA DE CURTIDURIA

#### 3.1 Consideraciones Generales

El consumo de agua y las características de las aguas residuales en la Industria de Curtiduría varían considerablemente de una instalación a otra, debido principalmente a la amplia divergencia en los tipos de cueros producidos, las capacidades de producción y las tecnologías empleadas; sin embargo, se puede aceptar que, en promedio y atendiendo las aclaraciones contrarias, una curtiduría típica produce un efluente similar al indicado en el Anexo B.

En la Industria de Curtiduría es usual medir los volúmenes de agua y los contaminantes como un porcentaje del peso de los productos: kilogramo de piel secada al aire, kilogramo de piel seca salada, kilogramo de piel húmeda salada, kilogramo de piel fresca (rociada con sal), kilogramo de piel encalada descarnada, etc. El establecimiento de una base de cálculo obvia el problema, no obstante que diferentes condiciones de curado afectan el peso tomado como base; así lo ilustra Winters [42] 100 kilogramos de piel africana secada al aire pueden producir 250 a 290 kilogramos de piel encalada; 100 kilogramos de piel africana seca salada

pueden producir 170 a 180 kilogramos de piel encalada; 100 kilogramos de piel húmeda salada pueden producir 120 a 125 kilogramos de piel encalada; y 100 kilogramos de piel fresca (rociada con sal) pueden producir 95 a 100 kilogramos de piel encalada.

En el Anexo C se presenta el proceso típico delineado por Winters [42] y que aproximadamente podría consumir 30 litros por kilogramo de piel salada-húmeda, valor nominal que puede ser excedido en al menos un 50%.

En México [39] el índice de consumo de agua varía entre 30 y 100 litros por kilogramo de *piel curtida*; en Brasil [4] también la estiman en el rango de 30 a 100 litros por kilogramo de *piel*. Estas cifras están dentro de la apreciación de Winters [42] que reporta un rango de menos de 20 a más de 100 litros por kilogramo de *piel húmeda salada*. Las diferencias entre estos tres estudios se encuentran en el peso base (peso inter operacional) ya que la piel sufre variaciones en su peso a lo largo del proceso, lo que constituye una limitación para la determinación de los volúmenes de agua utilizados.

### 3.2 Requerimientos de Agua

El agua es tal vez el insumo más importante en el proceso de transformación de pieles y cueros, pero más por la cantidad que por la calidad porque la naturaleza misma de las

operaciones exige el uso de grandes volúmenes de agua; sin embargo, las curtidurías han sido un tanto generosas con la utilización del agua pues el control de los volúmenes en el proceso es deficiente y se consumen grandes volúmenes en las operaciones de aseo y en el lavado de tambores y/o procesadores de pieles.

El consumo de agua depende de gran número de variables como son:

- la capacidad de producción
- el tamaño de las instalaciones
- la organización y eficiencia del proceso
- los reactores utilizados (abiertos o cerrados)
- la metodología de curtimiento
- el tipo y estado (saladas, frescas, etc) de las pieles que entran al proceso
- el tipo de producto final
- el costo y la disponibilidad del agua, etc

En la Tabla 3.1 se presentan algunos índices de consumo de agua en diferentes países. Con algunas excepciones, los índices están comprendidos en el rango de 30 a 100 litros por kilogramo de piel. El hecho de que unos países sean de los llamados desarrollados no debe constituir una limitación para establecer comparaciones porque se acepta que la industria del cuero se encuentra suficientemente

industrializada en países en desarrollo

Es importante señalar que el mayor índice de consumo de agua en la industria de curtiduría se presenta en las etapas del proceso que anteceden la correspondiente al curtimiento de la piel. Todos los estudios realizados concluyen que entre un 50% y un 90% del volumen total de agua consumido se debe a las etapas de preparación de la piel para el curtimiento; esta situación se puede corroborar al observar la información que se presenta en la Tabla 3.2 cuyos datos se pueden correlacionar con los de la Tabla 3.1

Emerson y Nemerow [15] estudiaron una curtiduría obteniendo resultados que ilustran sobre la poca correlación que existe entre el volumen de producción (pieles y cueros curtidos) y el volumen de agua consumido. La Tabla 3.3 contiene un resumen del estudio en que registran 25 mediciones a lo largo de 6 meses; en la tabla se quieren resaltar los valores extremos y medios.

Se puede concluir que resulta difícil generalizar la información que se obtiene para una industria específica, pues este sector industrial tiene su propio comportamiento en lo concerniente a utilización de agua en el proceso de producción y en las actividades tipo domésticas; esto es, en lavado de equipos y aseo general.

Tabla 3.1 Indices de consumo de agua en las Industrias de Curtiduría a/

País	Proceso de curtimiento	Volumen $\ell/Kg$	Producción $Kg/día$	Referencia
Brasil	Típico	60		Ackermann b/
	General	30-100		4
Colombia	Cromo	41 c/		28
	Cromo-Veget.	40 c/		28
	Cromo-Veget.	46	25,200	12
	Cromo-Veget.	92	21,700	10
	Cromo-Veget.	109	4,950	12
		37	54,000	12
		137	3,944	12
E.U.A.	Cromo	53 c/		<u>42</u>
	Cromo	136		<u>25</u>
	Vegetal	56		14
	Vegetal	17-86 d/		19
	Vegetal	75-98 d/		20
	Cromo-Veget.	59	45,359	34
	Cromo-Veget.	81	13,636	24
	Cromo-Veget.	82		14
		61		1
		67		34
	55		30	
	Típico	83		28

Tabla 3.1 (continuación)

País	Proceso de curtimiento	Volumen ℓ/Kg	Producción Kg/día	Referencia
	General	66-100		28
		30	33,700	15
		66-100 <sup>c/</sup>		31
Francia	Cromo	65 <sup>c/</sup>		42
India	General	34 <sup>e/</sup>		28
México	Cromo	34 <sup>d/</sup>	25,000	39
	Cromo	100 <sup>d/</sup>	1,550	39
	Cromo	45 <sup>d/</sup>	400	39
	Vegetal	30 <sup>d/</sup>	5,100	39
Polonia	Cromo-Veget.	70 <sup>c/</sup>		42
Suecia	Cromo-Veget.	40 <sup>c/</sup>		42

<sup>a/</sup> Las unidades se homogenizaron teniendo como base:

1 galón= 3.79 litros; 1 libra= 0.45359 kilogramos; 1 piel de vacuno= 27 kilogramos [4, 24]

<sup>b/</sup> citado por la referencia [4]

<sup>c/</sup> litros/Kg de piel cruda

<sup>d/</sup> litros/Kg de piel curtida

<sup>e/</sup> promedio entre 24 industrias

Tabla 3.2 Volumen de agua (porciento) consumido en las operaciones de Ribera a/

País	Porciento del volumen total	Observaciones
Brasil	89.8	En general
Colombia	62 a 78	En general
E.U.A.	77	Vegetal (suela)
	90 b/	En general
	88	Cromo y vegetal
	83	Porcino (general)
México	48 a 78	Cromo
	87	Vegetal

a/ La "Casa de Ribera" incluye las operaciones de almacenamiento, lavado y remojo, pelambre, desencalado y "piquelado" [4]

b/ La referencia [31] reporta la misma cifra para un caso de curtimiento al cromo

Tabla 3.3 Relación entre volúmenes de producción y de agua consumida en una curtiduría típica de E.U.A. [15] a/

Volumen de agua (l/Kg)	Volumen de producción (Kg/día)	Observaciones
44.2	31,682	día de gasto máximo
16.2	31,682	día de gasto mínimo
29.5	33,773	promedio
25.3	34,727	día de producc. máxima
19.9	30,909	día de producc. mínima

a/ Un total de 25 mediciones durante 6 meses. Se miden las descargas de aguas residuales

Tabla 3.4 Volúmenes y características de las Aguas Residuales en Curtidurías [14] y [25]

Tecnología	Volumen (l/Kg)	DBO (g/Kg) <sup>a</sup>	SS (g/Kg)	SDT (g/Kg)
Vieja	39.7	41.6	118	172
Más nueva	36.0	40.0	113	159

a/ Cifras con base al peso del cuero terminado

### 3.3 Volúmenes y Características de las Aguas Residuales en las Industrias de Curtiduría

El volumen de aguas residuales que generan las curtidurías disminuye con la introducción de nuevas tecnologías, en especial de aquellas que tienden a mejorar la eficiencia de los procesos químicos y los tiempos de producción. Para Brasil, en el año de 1962 Doria [13] reporta volúmenes del orden de 150 a 250  $\ell/\text{Kg}$  de piel, mientras que en 1979 Braile [4] los estima en el rango de 30 a 100  $\ell/\text{Kg}$  de piel. En Suecia, Frendrup, citado por Winters [42], encontró que el consumo de agua disminuyó de 103 a 40  $\ell/\text{Kg}$ , entre los años 1962 y 1977. La incidencia de la tecnología en el volumen y características de las aguas residuales se presenta en la Tabla 3.4. La incidencia del tipo de curtimiento la presenta Gloyna [25] para los Estados Unidos de América: 138  $\ell/\text{Kg}$  para proceso al cromo, 55  $\ell/\text{Kg}$  para curtimiento vegetal y 82  $\ell/\text{Kg}$  para la mezcla.

La disminución del volumen puede significar economía en cuanto al pago del suministro de agua, aunque la concentración de contaminantes se incrementa en alguna proporción. La disminución del volumen no siempre constituye un incentivo para las curtidurías, que lo sea o no depende de las reglamentaciones locales.

Gloyna [25] refiere que los desechos de las curtidurías están constituidos principalmente por:

Pelos	Sal
Pedazos de piel	Cal
Gorduras	Proteínas solubles
Sangre	Grasas y aceites
Estíercol	Sales de cromo
Sulfuros	Detergentes
Aminas	Acidos
Taninos	Colorantes
Carbonato sódico	Solventes
Azucares	Otros compuestos
Almidones	

La cantidad mínima de materiales que necesariamente se encuentran en los desechos líquidos de las curtidurías se presenta en la Tabla 3.5, la cual recoge las sugerencias de UNIDO/UNEP\*

Los contaminantes encontrados en los desechos líquidos de las curtidurías presentan variaciones debido principalmente a las diferencias en la tecnología empleada, a la intermitencia de las descargas (operación) y a la forma en que

\* UNIDO: United Nations Industrial Development Organization  
UNEP : United Nations Environmental Programme (1974)

Tabla 3.5 Contaminación mínima inevitable en el curtiembre de pieles con cromo [42]

	CONTAMINACION (g/Kg de piel salada húmeda)
<b>SOLIDOS INORGANICOS (FIJOS)</b>	
Sal aplicada a la piel	150
Sales de la piel, del agua cruda y de uso sanitario	<u>10</u>
INORGANICOS TOTALES	160 g/Kg
<b>SOLIDOS ORGANICOS</b>	
Proteínas del pelo	40
Proteínas de la piel	25
Grasa y carbohidratos de la piel	40
Mugre y estiercol	5
Sustancias orgánicas del agua cruda y uso sanitario	2
Limpieza de máquinas y edificación	<u>3</u>
ORGANICOS TOTALES	90 g/Kg
SOLIDOS TOTALES	250 g/Kg

los efluentes se mezclan en los alcantarillados internos de cada curtiduría. Sin embargo, instalaciones industriales que emplean tecnologías similares generan desechos líquidos con características muy parecidas. Las Tablas 3.6 y 3.7 contienen valores de cargas y concentraciones, respectivamente, de algunos contaminantes significativos registrados en diferentes países.

Las operaciones de ribera, es decir, las que anteceden a la de curtimiento son las que más contribuyen en volumen y carga contaminante, con ligeras variaciones para distintas instalaciones. Gloyna [25] indica la siguiente contribución porcentual en DBO, para una curtiduría de piel de ganado vacuno con curtimiento al cromo:

Remojo	20%
Pelambre	52%
Reencalado	2%
Desencalado	13%
"Piquelado"	4%
Curtimiento al cromo	6%
Teñido y engrase	2%

Eckenfelder [14], Gloyna [25] y Braile [4] coinciden en la estimación de la contaminación relativa que aporta cada fuente en términos de volumen, DBO y sólidos suspendidos; los valores registrados se presentan en la Tabla 3.8 y son

Tabla 3.6 Carga de contaminantes en efluentes de curtidurías a/

	E. U. A. cromo [42]	FRANCIA cromo [42]	SUECIA mezcla [42]	POLONIA mezcla [42]	BRASIL cromo [28]	ARGENTINA [28]	COLOMBIA mezcla [28]	MEXICO cromo [39]
DBO	95	75-90	71	70	60	55-215	70	140
DQO	260	200-220	190	233	175	-	160	153
Sólidos súspend.	140	140	106	70	150	-	62	100
Sulfuro	8.5	9	-	6	7b/	10.5	3.1	5.2
Cromo	4.3	6	2.7	1.1	4.5	3.0	0.9	0.8 <sup>c/</sup>
Volumen de agua e/	53	65	40	70	60 <sup>d/</sup>	-	4	36

a/ En todos los casos g/Kg de piel; la referencia [42] especifica Kg de piel húmeda y salada

b/ Registrado como H<sub>2</sub>S

c/ Registrado como Cr(III)

d/ Ackermann, citado por Braile [4]

e/ En l/Kg de piel

1000  $\frac{ug}{kg}$  = 1000  $\frac{ug}{l}$  140000

NOTA: Las referencias indicadas citan la procedencia de la información

47

Tabla 3.7 Concentración de contaminantes en efluentes de Curtidurías <sup>a/</sup>

	BRASIL cromo [28]	COLOMBIA mezcla [28]	E.U.A. - [42]	FRANCIA cromo [42]	INDIA - [42]	MEXICO cromo [39]	POLONIA mezcla [42]	SUECIA mezcla [42]
DBO	900	1490	1793	1154-1385	1750	3889	1000	1775
DQO	2500	3404	4905	3077-3384	3400	4250	3300	4750
Sólidos suspend.	2500	1319	2641	2154	2800	2778	1000	2650
Sulfuro	160 <sup>b/</sup>	66	160.4	138.5	-	144.4	85	-
Cromo	70	19.2	81.4	92.3	125	22.2 <sup>c/</sup>	15	67.5
Volumen de agua e/	60 <sup>d/</sup>	47	53	65	-	36	70	40

a/ En todos los casos mg/ℓ

b/ Registrado como H<sub>2</sub>S

c/ Registrado como Cr(III)

d/ Ackermann, citado por Braile [4]

e/ En ℓ/Kg de piel

NOTA: Las referencias indicadas citan la procedencia de la información

Tabla 3.8 Porcentajes relativos y fuentes potenciales de contaminantes en Curtidurías [4], [14] y [25]

	VOLUMEN (%)	DBO (%)	SS (%)	
Casa de Ribera	Almacenamiento			
	Lavado			
	Remojo	33.4	13	20.8
	Pelambre	38.0	72	75.0
	Purga	12.0		0.7
casa de Curtimiento	Piquelado	6.4	7.5	
	Curtimiento al cromo o vegetal	6.2	5.5	2.5
	Acabado	4.0	2.0	1.0
		<u>79 l/Kg</u>	<u>88g/Kg</u>	<u>210g/Kg</u>

representativos de curtidurías con tecnología relativamente nueva.

La economía en el consumo de agua conduce al aumento de la concentración de contaminantes; Gloyna [25] presenta un caso que ilustra la relación entre disminución del volumen y aumento de la concentración, como se puede apreciar en la Tabla 3.9

Tabla 3.9 Características de las aguas residuales en el procesamiento de pieles curadas [25]

Características del desecho	Concentración (mg/l)	Carga (g/Kg de piel)
DBO <sub>5</sub>	15,600	3.9
DQO	29,610	7.4
Sólidos totales	280,500	70.1
Sólidos suspendidos	10,400	2.6
Grasas y aceites	40,200	10.0
Consumo de agua: 0.24 l/Kg		

Que tan significativo es un efluente y su efecto sobre el ambiente, dependerá de las características del cuerpo receptor y de su habilidad para diluir y absorber la carga con un mínimo de disturbios ecológicos. De todas maneras

al cromo y a los sulfuros se les atribuye algún potencial de toxicidad que, conjuntamente con la carga orgánica y los sólidos afectan considerablemente las aguas receptoras.

## CAPITULO IV

### CONTAMINANTES IMPORTANTES Y LEGISLACION

#### 4.1 *Introducción*

La significancia de cualquier descarga efluente y su efecto sobre los aspectos ambientales dependerá grandemente del flujo del receptor y, consecuentemente, de su habilidad para diluir y asimilar la carga contaminante para que la perturbación ecológica sea mínima.

Desde un punto de vista práctico se puede preguntar: ¿Cuáles son los contaminantes significativos en las aguas residuales de curtidurías? ¿Cuál es su efecto sobre el ambiente? ¿Cuál es la tecnología disponible para su control? ¿Cuál es la reglamentación que se debe cumplir?, etc.

Se podría sugerir, simplificando, que dos constituyentes es pecíficos: Cromo y Sulfuro, tienen algún nivel de toxicidad potencial. Además, la carga de materia orgánica puede tener efectos sobre el contenido de oxígeno disuelto de las aguas receptoras.

La contaminación que ocasionan los desechos líquidos de Curtidurías se puede disminuir apreciablemente implementando tecnologías más sanas, desde el punto de vista ambiental.

En muchas situaciones se pueden lograr niveles ambientales razonables complementando esas tecnologías con la remoción de materiales específicos, posiblemente tóxicos como el cromo y los sulfuros. De esa manera el efluente estaría caracterizado principalmente por una alta carga de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).

Los tecnólogos de curtiduría son renuentes a cambiar tecnologías que, bajo su punto de vista, dan lugar a un producto final satisfactorio. Sin embargo, con la presión de las autoridades locales en lo relativo al volumen y costo del agua consumida, a los niveles de contaminación permitidos y al costo de la descarga de efluentes, conjuntamente con el costo cada vez mayor de los químicos demandados, la industria deberá tender necesariamente hacia la adopción de tecnologías de mejoramiento Ambiental.

Aunque se dispone de tecnología para mejorar y tratar los efluentes de las curtidurías, las soluciones dependen de circunstancias locales. Por ejemplo, en Holanda [28] casi todas las industrias están conectadas a plantas de tratamiento municipales, pero antes deben remover las impurezas más gruesas, además de pagar unos cánones específicos.

En Argentina [29], en el Area Metropolitana de Buenos Aires y 25 municipios vecinos, todas las curtidurías someten sus desechos líquidos a sedimentación; sin embargo la mayoría no cumplen con la reglamentación vigente. En los

Estados Unidos de Norteamérica (E.U.A), en el año 1967 [31] la mayoría de las curtidurías realizaban igualación y sedimentación de sus desechos líquidos y, en algunos casos, coagulación química y digestión de lodos; en el año de 1979 [16], había en E.U.A. 188 industrias de curtiduría, 18 de ellas descargaban a cuerpos de agua superficiales y 170, a los desagües municipales; de éstas últimas el 88% realizaban solo tratamiento primario y las restantes, ningún tratamiento. Las limitaciones a efluentes en los E.U.A. se muestran en las Tablas 4.2 y 4.3

Así cada país tiene sus propias particularidades, su propia legislación ambiental y, también, prácticas diferentes en lo que a disposición de desechos líquidos se refiere; por eso, las circunstancias locales son determinantes para hacer frente a los problemas potenciales que se asocian a las industrias curtidoras.

#### *4.2 Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas en México*

El Gobierno Federal expidió la Ley Federal para prevenir y controlar la contaminación ambiental el 23 de marzo de 1971, incluyendo en ella los recursos agua, aire y suelo. La Ley fué reformada y adicionada, en su segunda oportunidad, mediante un Decreto que se publicó en el Diario Oficial del 27 de enero de 1984 y que entró en vigor el día 28 del mismo mes y año.

El reglamento para la Prevención y Control de la contaminación de aguas fué promulgado por el Ejecutivo Federal el 29 de marzo de 1973 y entró en vigor el 28 de mayo del mismo año [38]. Los artículos 24 y 70 del reglamento fueron modificados y adicionados por un Decreto que rige desde el 23 de diciembre de 1975. El artículo 24 establece la clasificación de las aguas en función de sus usos y características de calidad, así como las concentraciones máximas permisibles de sustancias tóxicas en aguas receptoras: superficiales, de estuarios y costeras. El artículo 70 contiene una especie de Glosario de términos. Del reglamento mencionado solo se presenta en este trabajo lo estipulado en su artículo 13

El artículo 13 del reglamento [38] dice: "Los responsables de las descargas de aguas residuales que no sean arrojadas en el alcantarillado de las poblaciones, deberán, dentro de un plazo de tres años contados a partir de la fecha de registro de la descarga, ajustarla a la siguiente tabla de MAXIMOS TOLERABLES:

I.	Sólidos sedimentables	1.0 ml/l
II.	Grasas y aceites	70.0 mg/l
III.	Materia flotante	Ninguna que pueda ser retenida por malla de 3mm de claro libre cuadrado

IV.	Temperatura	35°C
V.	Potencial de Hidrógeno pH	4.5 - 10.0

Los métodos de muestreo y análisis de laboratorio para comprobar que los responsables de las descargas se ajustan a la tabla anterior, serán fijados por la Secretaría de Industria y Comercio, mediante instructivo que se publicará en el Diario Oficial de la Federación".

Las normas oficiales de muestreo y análisis de laboratorio para Aguas Residuales fueron publicadas en el Diario Oficial de la Federación en Noviembre de 1983.

Si se comparan las Tablas 3.6, 3.7 y 3.9 y el Anexo B con lo estipulado en el artículo 13 del reglamento, se puede concluir que la temperatura y, eventualmente, el pH son los únicos parámetros que cumplen la norma. Evidentemente, los efluentes de Curtidurías se caracterizan por su alto contenido de materia orgánica, sólidos, sulfuros, cromo, turbiedad, etc., lo que hace necesario implantar algún nivel de tratamiento, si se quiere mantener la calidad de las aguas receptoras dentro de los criterios propuestos.

#### 4.3 Contaminantes Importantes en los Efluentes de Curtidurías

Los desechos líquidos de las curtidurías son mezclas muy complejas cuya composición es prácticamente desconocida.

Los parámetros más significativos se presentan en la Tabla 4.1 donde se listan dos grupos; en el grupo I se presentan los parámetros que, en casi todos los casos, requieren del establecimiento de niveles efluentes; los del grupo II deben ser considerados, pero el establecimiento de niveles efluentes se debe estudiar caso por caso. La EPA [18] recomienda que en adición a estos dos grupos de parámetros, se deben considerar las sustancias tóxicas cuando se evalúan este tipo de desechos, pero esto no significa que necesariamente tengan que estar presentes, no obstante la diversidad de productos químicos que demanda el proceso de producción. Justamente, con base en el proceso de producción se establecieron en E.U.A. las limitaciones que se muestran en las Tablas 4.2 y 4.3

Tabla 4.1 Parámetros significantes en los desechos líquidos de la Industria de Curtimiento y terminado de pieles y cueros [17]

GRUPO I	GRUPO II
DBO <sub>5</sub>	Alcalinidad, como CaCO <sub>3</sub>
DQO	Color
Cromo total	Dureza, como CaCO <sub>3</sub>
Grasa	Nitrógeno
pH	Cloruro de sodio
Sulfuro	Temperatura
Sólidos suspendidos	Toxicidad
Sólidos totales	

Tabla 4.2 Limitaciones factibles para efluentes de curtidurías (máximo promedio mensual). Julio 1 de 1977 [18]

Parámetros*	Subcategoría** (Kg/1000 Kg de piel)					
	1	2	3	4	5	6
DBO <sub>5</sub>	4.0	4.6	3.8	1.6	4.8	2.8
Cromo total	0.1	0.12	0.05	0.10	0.06	0.10
Grasas y aceites	0.75	0.9	0.75	0.25	0.90	0.35
Sólidos Susp. totales	5.0	5.8	4.80	2.0	6.00	3.4

\* Para todas las subcategorías el pH debe estar entre 6.0 y 9.0 en cualquier tiempo

\*\* Las subcategorías correspondientes son:

1. Curtido al cromo de pieles de vacuno y pelambre con pulpeo
2. Curtido al cromo de pieles de vacuno y pelambre mecánica
3. Curtido vegetal de pieles de vacuno y pelambre mecánica
4. Curtido al cromo de piel de porcino; mucho pelo se remueve antes de la recepción y el residual se remueve por pulpeo
5. Curtido al cromo de pieles de ovino; el pelo es removido antes de su recepción
6. Curtido al cromo de pieles de ovino con lana

Tabla 4.3 Limitaciones existentes para efluentes de curtidurías \*. Julio 1 de 1983 [18]

Parámetros	Subcategoría ( Kg/1000 Kg de piel)					
	1	2	3	4	5	6
DBO <sub>5</sub>	1.4	1.60	1.30	0.5	1.60	0.7
Cromo total	0.05	0.06	0.05	0.02	0.06	0.03
Aceites y grasas	0.53	0.63	0.50	0.24	0.63	0.34
Sulfuros	0.005	0.006	0.005	0.002	0.006	0.003
Sólidos Susp. totales	1.50	1.8	1.40	0.60	1.80	0.80
Nitrógeno total Kjeldahl	0.27	0.32	0.25	0.0	0.31	0.14

\* Valen las observaciones de la Tabla 4.2 y, además, para todas las subcategorías, el NMP de coliformes fecales no debe exceder 400 con tados en 100 ml.

#### 4.4 Efecto de los Efluentes de Curtidurías sobre el Ambiente

El efecto de los efluentes de curtidurías sobre el ambiente general es variable; la perturbación ecológica que pueden ocasionar depende principalmente del proceso de producción que sigue cada curtiduría en particular, de la reglamentación existente y de las características y naturaleza del cuerpo de agua receptor.

##### 4.4.1 Cromo

El cromo en su forma hexavalente,  $Cr^{6+}$ , es muy tóxico y ejerce efectos adversos sobre algunas formas de vida acuática y sobre las plantaciones. Los peces son relativamente tolerantes hacia el cromo, pero otras formas inferiores de vida acuática, lo mismo que algunos organismos que se alimentan de peces, son más sensibles.

López, Sandoval y Payan [28] citan una investigación en la que se encontró que concentraciones de 0.2 ppm inhiben el crecimiento de algunos peces\*; no obstante, Winters [42] estima que las descargas de cromo de las Curtidurías a las aguas superficiales, al parecer no están completamente evaluadas; sin embargo, la mayoría de las investigaciones coinciden en señalar que el cromo-descargado está en su

\* The Environmental Effects of chromium in Tannery Effluents. SHIVAS, JALCA, Vol. 73, 1978.

forma trivalente,  $Cr^{3+}$ , en la cual o no es tóxico o es menos tóxico. Este hecho ha sido probado por Parker [34], Brayle [4], Emerson y Nemerow [15] y Nemerow y Armstrong [32] entre otros investigadores. Parker [34] encontró que la mezcla de licores de cal con licores de cromo agotados produce un efluente con 1.0 mg/l de cromo soluble o menos.

A los valores de pH normalmente encontrados en el ambiente acuático, el cromo es virtualmente insoluble; para valores de pH entre 5.5 y 12 precipita como hidróxido de cromo y debido a su bajo valor en producto de solubilidad ( $K_{sp} = 2.9 \times 10^{-23}$ , a  $25^{\circ}C$ ) es casi inactivo, por lo que su oxidación a  $Cr^{6+}$  difícilmente podría ocurrir.

El efecto del cromo sobre las plantaciones y su comportamiento en suelos de relleno también es objeto de investigación, pero existen controversias sobre los resultados obtenidos. Winters [42] cita varios investigadores y presenta las conclusiones de los estudios que realizaron; uno de esos reportes\* concluye: "Un límite de 500 mg. de  $Cr^{3+}$ , en suelos con pH menor que 5.5, o de 1000 mg. de  $Cr^{3+}$ , en suelos alcalinos, por cada Kg de suelo, no interfiere con la producción agrícola"... "La experiencia ha demostrado que la

\* Waste Management Paper No. 17 "Waster from Tanning, Leather Dressing and Fell mongering". Deparment of the Environment, LONDON 1978.

reducción del  $Cr^{6+}$  a  $Cr^{3+}$  ocurre espontánea y rápidamente en suelos con materia orgánica, independientemente de sus condiciones de acidez o alcalinidad".

#### 4.4.2 Sulfuros

Los sulfuros pueden impartir olores nocivos y sabores desagradables a las aguas receptoras, les disminuyen el contenido de oxígeno disuelto y pueden afectar todas las formas de vida acuática; pueden dar lugar a precipitados oscuros en presencia de algunos metales como el Hierro; además se les atribuyen características tóxicas, aunque Parker [34] considera que la toxicidad del sulfuro podría deberse tanto a la demanda inmediata de oxígeno que ocasionan, como a cualquier toxicidad inherente.

Para valores de pH 9 casi todo el sulfuro ( $\pm 99\%$ ) está en la forma  $HS^-$ , para pH neutro, un 50% está como  $HS^-$  y el restante en la forma  $H_2S$ ; cuando el pH cae a 5, prácticamente todo el sulfuro está como  $H_2S$ . El gas  $H_2S$  es letal y por eso se debe evitar que el pH de los licores que llevan sulfuros caiga por debajo de 8.5, porque podría ser fatal inclusive para los humanos. Hervey\*, citado por Winters [42], registró que en agua conteniendo 3.2 mg/l de sulfuro de sodio, la "trucha" decayó en 2 horas para un pH 9; a pH 7.8 tardó 10 minutos, mientras que para pH 6.0 decayó en

\* Hervey R.K. Bot. Gaz. III (1) 1 (1949)

tan solo 4 minutos. El informe muestra como la toxicidad sobre peces depende de la especie.

En los espacios confinados de las alcantarillas, el gas  $H_2S$  se puede condensar sobre las paredes y puede ser oxidado bacteriamente hasta formar ácido sulfúrico, el cual puede atacar las alcantarillas de la fábrica y las municipales.

#### 4.4.3 Cargas orgánicas

Los desechos líquidos de las curtidurías presentan una fuerte demanda química y bioquímica de oxígeno (DQO y DBO, respectivamente), pudiendo abatir el oxígeno disuelto de las aguas receptoras y afectar la vida acuática aeróbica. La DBO varía entre 900 y 4000 mg/l y la DQO varía entre 2500 y 4900 mg/l, como se puede observar en la Tabla 3.7. El efecto de las descargas es función, entre otras consideraciones, del nivel de dilución que proporciona el curso de agua receptor. Un estudio\* de la UNIDO/UNEP, citado por Winters [42], haciendo algunas suposiciones\*\* para una curtiduría con proceso "al cromo", concluye lo siguiente en relación al nivel de dilución:

\* "Environmental Considerations in the Leather Producing Industry" Draft Project Final Report UNIDO/ITD. 337, 9 June 1975

\*\* Corriente Lenta; constante de reaeración  $0.46 \text{ día}^{-1}$ , constante de remoción de DBO  $0.23 \text{ día}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ , con un valor de oxígeno disuelto de saturación de  $8.0 \text{ mg/l}$

..... "Para mantener la vida normal de peces, una corriente receptora debe tener, al menos, un flujo de  $6 \text{ m}^3/\text{día}$  por cada Kg de piel procesada/día ( $6 \text{ m}^3/\text{kg}$  de piel procesada). Para un flujo de  $4 \text{ m}^3/\text{Kg}$  de piel procesada, la corriente no podrá mantener la vida de los peces en algunos de sus tramos. Un flujo de  $2 \text{ m}^3/\text{Kg}$  de piel procesada resultará en el abatimiento del oxígeno disuelto en la corriente, aguas abajo del punto de descarga, y se pueden dar condiciones anaeróbicas con formación de "balsas" de lodos flotantes, gases nocivos, turbiedad, etc., disminuyendo el valor estético de las aguas receptoras"

Para una agua residual de curtiduría, con un consumo de agua de  $45 \text{ l}/\text{Kg}$  de piel procesada y unas características como las presentadas en el Anexo B, las diluciones y los efectos posibles en la corriente son:

- Para un caudal de  $6 \text{ m}^3/\text{día}/\text{Kg}$  de piel procesada/día, el desecho se diluye 133 veces y la corriente receptora puede mantener la vida normal de peces;
- Para un caudal de  $4 \text{ m}^3/\text{día}/\text{Kg}$  de piel procesada/día, el desecho se diluye 89 veces, pero se puede presentar una degradación localizada;
- Para un gasto de  $2 \text{ m}^3/\text{día}/\text{Kg}$  de piel procesada/día, el desecho se diluye 44 veces y se puede presentar una

degradación grave.

Winters [42] aclara que las conclusiones del estudio son para corrientes de agua que no hayan recibido contaminación aguas arriba; en caso de que otros efluentes sean descargados aguas arriba, se debe evaluar el efecto total para poder considerar los factores de dilución en forma adecuada.

#### 4.4.4 Otros contaminantes

Los desechos de las curtidurías contienen grandes cantidades de material putrescible (proteínas, sangre, fibras musculares), cal libre, compuestos arsenicales, elevada alcalinidad que también puede matar peces, ácido tánico que al reaccionar con el hierro imparte al agua un color negro, extractos de curtientes vegetales que, así lo refiere Brayle [4], en concentraciones superiores a 25 mg/l ocasionan envenenamiento de peces debido a su contenido de alcaloides.

El estudio de UNIDO/UNEP, mencionado en la sección 4.4.3, también calculó los requerimientos de dilución de los desechos líquidos de curtidurías, para satisfacer varios usos benéficos de las aguas receptoras. El flujo que debe tener la corriente receptora, de acuerdo con el parámetro de calidad y el uso del agua, se presenta en la Tabla 4.4. Las diluciones, al igual que en el caso de carga orgánica están basadas en algunas suposiciones dependientes de

factores locales, por eso se deben tomar como guía y no como un criterio general; sin embargo, en los países en vías de desarrollo, es prácticamente imposible realizar estudios para fijar factores de dilución según el parámetro de calidad y el uso asignado a la corriente receptora, por su elevado costo.

En la determinación de la dilución requerida es muy importante conocer las descargas intermitentes, por los procesos batch característicos de la industria curtidora, ya que son causas de sobrecargas de alcantarillas y, en especial, de las aguas receptoras.

Tabla 4.4 Requerimientos de dilución de los desechos líquidos de Curtidurías para la protección de varios usos benéficos de las aguas receptoras [42]

Parámetro de calidad	Flujo de la corriente receptora (m <sup>3</sup> /d/Kg de piel procesada/d)		
	U S O Doméstico	DE Pesca	A G U A* Irrigación
Cloruros	0.57	0.74	1.20
Sólidos disueltos	0.26	0.14	0.40
Nitrógeno	12.00	4.00	-
Sulfatos	-	0.16	0.13
Sulfuros	-	15.70	-

\* Corrientes receptoras con flujos inferiores a los de la tabla dañan el uso indicado.

De acuerdo con los datos de la Tabla 4.4, que constituyen exclusivamente una guía, se puede concluir que el tratamiento de los efluentes de curtidurías no depende sólo de las características de éstos sino también de la capacidad de dilución del receptor y de sus usos. Cuando el receptor no tenga la capacidad de dilución requerida, las instalaciones depuradoras se deben de diseñar con base en los parámetros críticos.

Para el caso de una curtiduría Mexicana con una producción de 25000 Kg de piel y un consumo de agua de 32  $\ell$ /Kg, como se indica en la Tabla 3.1, las diluciones requeridas según los datos de la Tabla 4.4 son:

- Para uso doméstico, con el nitrógeno como parámetro crítico, el desecho líquido debe ser diluido 375 veces, esto es, la curtiduría consume 800  $\text{m}^3$ /día (9.3 lps) lo cual implica un receptor con un gasto de 300000  $\text{m}^3$ /día (3472 lps).
- Si la corriente receptora tiene asignados usos para pesca o irrigación, su gasto debe ser de 642500  $\text{m}^3$ /día (7437 lps) o 30000  $\text{m}^3$ /día (347 lps) respectivamente, para sulfuros y cloruros como parámetros críticos.

## CAPITULO V

### MEJORAMIENTO AMBIENTAL DEL PROCESO DE CURTIMIENTO

#### 5.1 *Introducción*

El mejoramiento ambiental del proceso de curtimiento es factible y se justifica porque mitiga el problema de contaminación y se traduce en beneficios económicos. La práctica del curtido se ha venido perfeccionando, pero no obstante su desarrollo los curtidores siguen siendo reacios al cambio de tecnología. La adopción de medidas de mejoramiento ambiental está motivada por reglamentaciones locales respecto al costo del agua, según la disponibilidad del recurso hídrico, a los niveles de contaminación permitidos y al costo del vertimiento de efluentes, conjuntamente con el cada vez mayor valor de los productos químicos requeridos.

El mejoramiento ambiental consistente solamente en la disminución del volumen de agua empleado en el proceso, deberá conducir a una disminución de los costos de tratamiento de efluentes, en especial los costos de capital; sin embargo, cuando la reglamentación local controla la concentración de contaminantes, el ahorro de agua puede aparecer como contraproducente y obligar a pensar en el cambio de tecnología como medida alterna para disminuir el vertimiento de contaminantes. La alternativa puede consistir en la

disminución de algunos de los productos químicos utilizados o en su sustitución, en el reciclaje o en el tratamiento de corrientes de desecho específicas tales como las que contienen sulfuros, cromo y carga de DBO.

La recuperación de algunos materiales que se pueden catalogar como subproductos también es una medida de mejoramiento ambiental. El pelo y los productos del descarnado (gorduras y pedazos de cuero) se pueden recuperar y comercializar siempre que un análisis de costos lo justifique; la recuperación de grasas es común en curtidurías que procesan pieles de ovino y porcino, especialmente en aquellas que practican la extracción de la grasa con solventes porque así, la recuperación es casi total; es de anotar que cuando el valor de la grasa en el mercado es bajo, la remoción de la grasa con álcalis y ulterior acidulación, no es recomendable.

Juzgar a los procesos como parte esencial del tratamiento de los desechos líquidos, es una práctica que tiende a fortalecerse, aunque en los países conocidos como subdesarrollados, el proceso de adopción de políticas con esa tendencia es lento, no obstante la posibilidad de recurrir a tecnologías no sofisticadas. En este capítulo se presentan, en forma muy resumida, algunas de las alternativas que se pueden ensayar, aunque las referencias que se citan en el capítulo tratan sobre éstas y otras alternativas con mayor

rigurosidad

## 5.2 Racionalización del consumo de agua

En el capítulo III se ilustró la enorme variación en el consumo de agua, de una a otra curtiduría, no obstante la aparente similitud que presentan en otros aspectos. Limón y Mendez [26] apuntan en el mismo sentido y llaman la atención sobre la necesidad de racionalizar el consumo de agua, en especial en aquellas ciudades o áreas geográficas donde el recurso es escaso.

### 5.2.1 Control del consumo de agua en el proceso de producción y en las actividades de mantenimiento

Un elevado porcentaje del agua que se consume en las curtidurías se atribuye a las prolongadas carreras de lavado, al derrame de tanques, al continuo fluir de tuberías y al frecuente lavado de pisos, cilindros, etc. Winters [42] indica que en muchas curtidurías solamente un poco más del 50% del agua consumida está verdaderamente asociado con los requerimientos reales del proceso.

El uso desmedido de agua se puede disminuir mediante un programa de adiestramiento a los operarios, la instalación de medidores de gasto y válvulas de control. Otra acción que se podría implementar, muy importante, sería escribir un manual donde se explique cuando y como se deben lavar pisos, cilindros, etc.,

El sistema de enjuague, todavía practicado por numerosas curtidurías, consistente en mantener las pieles dentro de un cilindro giratorio, con una reja como puerta y con alimentación continua de agua durante 15 a 20 minutos, constituye un importante desperdicio de agua. En la mayoría de los casos no se controla ni el gasto de agua de enjuague ni el tiempo.

Por su parte la Tannery Effluent Commission of the IULCS\* [41] y Winters [42] registran disminuciones del orden del 50% en los volúmenes de agua de enjuague, mediante la implementación de sistemas batch. En estos sistemas se debe encontrar la mejor relación *volumen/tiempo*, la cual se puede verificar inicialmente examinando el estado de la piel y las características del licor, para diferentes niveles de *alimentación de agua/tiempo de enjuague*. Winters [42] indica que el sistema tradicional de enjuague por carreras gasta más del 1000% de agua, en peso, mientras que el lavado batch, en 2 etapas, permite ahorrar un 50% de ese gasto:

Primer lavado: 250% de agua; 20 minutos  
drenar

Segundo lavado: 250% de agua; 20 minutos  
drenar

\* IULCS: International Union of Leather Chemist's Societies

Una alimentación de agua baja, usando cilindros giratorios, al igual que los lavados batch, permite economizar agua y productos químicos. En ambos se han registrado ahorros superiores al 70% en el consumo de agua, de acuerdo con el informe de la Tannery Effluent Commission of the IULCS [41]. La instalación de nuevos equipos tales como los procesadores de pieles (mezcladores de concreto) permite economizar hasta un 50% de agua; además del ahorro de químicos. Sin embargo, el alto costo de capital implicado por la instalación de los procesadores de pieles, los pone en desventaja con respecto a los cilindros de madera que, en especial en los países en vías de desarrollo, se pueden construir localmente. De todas maneras en los nuevos proyectos una evaluación de costos puede justificar su adquisición, más aún cuando se vayan a implementar sistemas de reciclaje porque la mayoría de los procesadores incluyen sistemas de drenaje que se pueden aprovechar para tal fin.

#### 5.2.2 *Reciclaje y reuso de agua*

Muchas aguas de lavado y enjuague relativamente limpias se pueden usar en otros procesos que no son afectados, o lo son mínimamente, por la presencia de los químicos que, en bajas concentraciones, generalmente se encuentran en las aguas recicladas.

El estudio\* de la UNIDO/UNEP, citado por Winters [42],

\* "Environmental Considerations in the Leather Producing Industry".  
Draft Final Report UNIDO/ITD. 337, 9 June 1975.

indica que el denominado "Proceso de Bailey Modificado", ilustrado en la Figura 7 puede disminuir el consumo nominal de agua en un 26%; el proceso consiste en: 1) Usar en las operaciones de remojo las aguas provenientes de las operaciones de neutralización y lavado y 2) usar parte de las aguas del desencalado para preparar las nuevas soluciones de cal. La aplicación de este proceso debe estar justificada por el ahorro de químicos y de agua, aunque el ahorro de agua es importante en áreas geográficas muy áridas donde además de escasa es costosa.

El reciclaje de algunos licores de procesos individuales también se asocia con la racionalización del consumo de agua. Las referencias [8], [9], [41] y [42] presentan muy diversos, y completos, sistemas de reciclaje, tales como:

- Reciclaje de las aguas del desencalado, para usarlas en las operaciones de remojo, especialmente;
- Reciclaje de los baños de Pickle y cromo y de algunas otras aguas de lavado;
- Reuso simple, sin tratamiento, de algunos licores;
- Ajuste de químicos en algunas soluciones;
- Tratamiento físico de efluentes específicos;
- Reciclaje de las aguas de las operaciones de remojo y pelambre separadamente, con o sin separación previa de proteínas.

Los sistemas de reciclaje disminuyen en algún grado el volumen de efluentes y de la carga orgánica total; sin embargo, casi todos exigen altos niveles de supervisión y verificación para implementarlos satisfactoriamente en una curtiduría en particular.

### 5.3 *Replanteamiento de las operaciones de encalado y pelambre*

Las operaciones de remojo y pelambre contribuyen significativamente con las cargas de DBO y DQO en los efluentes; así se ilustró en el capítulo III. Por esa razón se han venido investigando nuevas tecnologías que eviten o mitiguen la carga contaminante y la toxicidad potencial atribuida a los sulfuros.

López, Sadoval y Payan [28] anotan que 1 g de pelo ejerce una DQO de aproximadamente 1300 mg, es decir, 40 a 50 g de DQO por cada Kg de piel, si se tiene en cuenta que 1 Kg de piel de vacuno aporta entre 30 y 40 g de pelo. Parker [34] y Cornelius et al [8] indican que, adicionalmente, los beneficios económicos son apreciables cuando las operaciones de encalado y pelambre se realizan adecuadamente.

#### 5.3.1 *Sustitución del sulfuro en la operación de pelambre clásica*

La sustitución del sulfuro por compuestos tales como sulfato de dimetilamina, clorito de sodio, mercaptanos, bicromato de sodio, enzimas, etc. aún es objeto de investigación,

pero los resultados obtenidos no han satisfecho los intereses de los curtidores porque los costos son elevados y/o porque aún quedan pequeños pelos en la piel haciéndose necesario un tratamiento químico o mecánico adicional. En la Tabla 5.1 se muestran algunos datos sobre la contaminación que genera la operación de pelambre de acuerdo con el sistema de remoción del pelo. Por su parte López, Sandoval y Payán [28] registran que el proceso con enzimas conduce a disminuciones del orden de 60% y 70% en DQO y DBO, respectivamente, con relación al método clásico de la pelambre utilizando cal y sulfuro, pero no indican si el pelo se removió por pulpeo o mecánicamente.

Winters [42] anota que en el mundo solamente una o dos curtidurías han logrado la sustitución completa del sulfuro, por lo que se considera improbable su implementación en los países en vías de desarrollo.

Tabla 5.1 Contaminación generada en la operación de pelambre (g/Kg de piel cruda) [42]

Parámetro	Pelambre por pulpeo			Pelambre mecánica		
	Cal Sulfuro	NaOH NaHS	Oxidante (ClO <sub>2</sub> )	Cal Sulfuro	Dimetil Amina	Enzimas
Sólidos usp.	45	14	14	28	24	
DBO <sub>5</sub>	25	29	11	5.5	6.6	14
DQO	70	100	40		20	34
Sulfuro (S <sup>=</sup> )	6.5	7.5	0	0.3	0.18	0.3

La sustitución parcial del sulfuro en las operaciones de encalado y pelambre tampoco ha sido completamente aceptada por los Curtidores, pues solamente en algunos países desarrollados, cuando las limitaciones a efluentes son rigurosas, se ha puesto en práctica. Van Vliemmeren. P.J. et al\*, citado por las referencias [26] y [42], proponen la sustitución parcial del sulfuro en 2 etapas:

Remojo: 100% agua  
1% cloruro de calcio  
0.4% óxido de magnesio

Pelambre: 30% agua  
1.8% sulfuro de sodio  
0.8% hidróxido de sodio

Winters [42] considera que las curtidorías de los países en vías de desarrollo pueden intentar una reducción del consumo de cal y sulfuros hasta un valor límite mínimo que garantice la calidad del producto final; para procesos que usan cilindros de madera recomienda: 200% agua

1.5% cal  
0.8 a 0.9% de S (2.5% Na<sub>2</sub>S al  
60% y 0.5% NaHS al 90%)

\* Van Vliemmeren, P.J. et al. New Development in the lime Sulphide Unhairing Process to Improve the Quality of Tannery wastewater. XIV Congress IULTCS. Barcelona, 1975.

### 5.3.2 Reciclaje de los licores del proceso clásico cal/sulfuro

Las posibilidades de reciclaje directo de los licores de cal/sulfuro aún son objeto de investigación; el proceso consiste en iniciar con un licor de características específicas, el cual se reajusta a su concentración inicial después de cada ciclo de uso; el sistema incluye la remoción de sólidos y pelos residuales, mediante cribado con malla de 1 mm. M. Navon et al [29] en un estudio a nivel de laboratorio obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 5.2, con un sistema cuyo diagrama de flujo se muestra en la Figura 8.

Tabla 5.2 Efecto del reciclaje de los licores de cal/sulfuro en las operaciones de remojo, pelambre y lavado [29]

Parámetro	Proceso clásico	Proceso propuesto*	Remoción (%)
Sulfuros (mg/l $S^{2-}$ )	2.6	0.6	77
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	10000	2000	70
Sólidos sedim.**	380	60	80
pH	12.5	11.5	
Gasto (l/mln)	4200	1200	76

\* Ver la Figura 8

\*\* ml/l en 2 horas

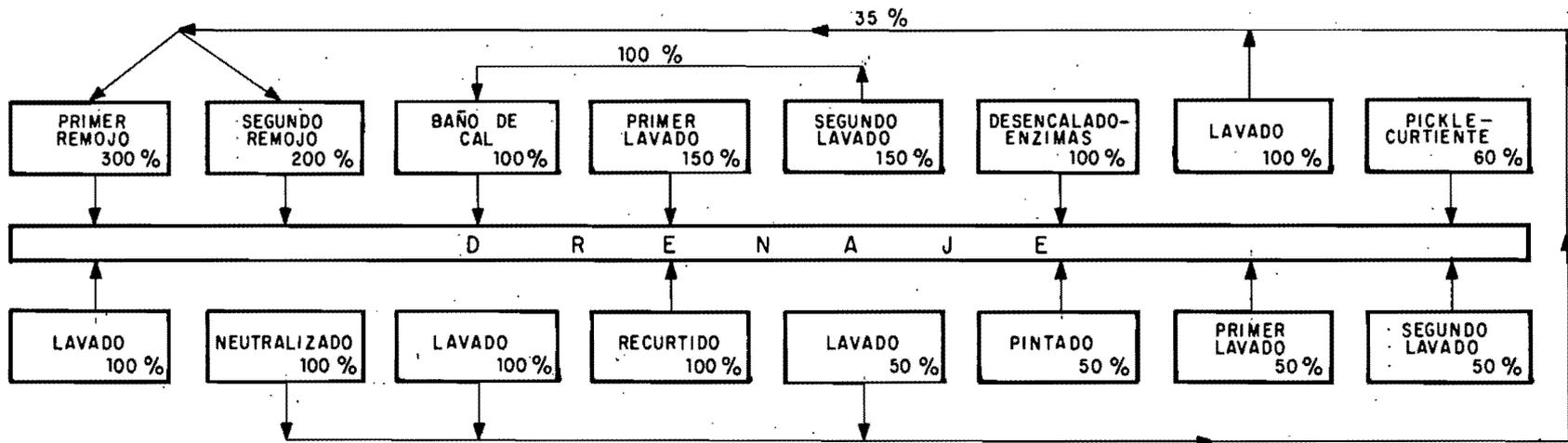


Fig 7 SISTEMA DE RECIRCULACION DE AGUAS CONOCIDO COMO " PROCESO DE BAILEY MODIFICADO " [42]

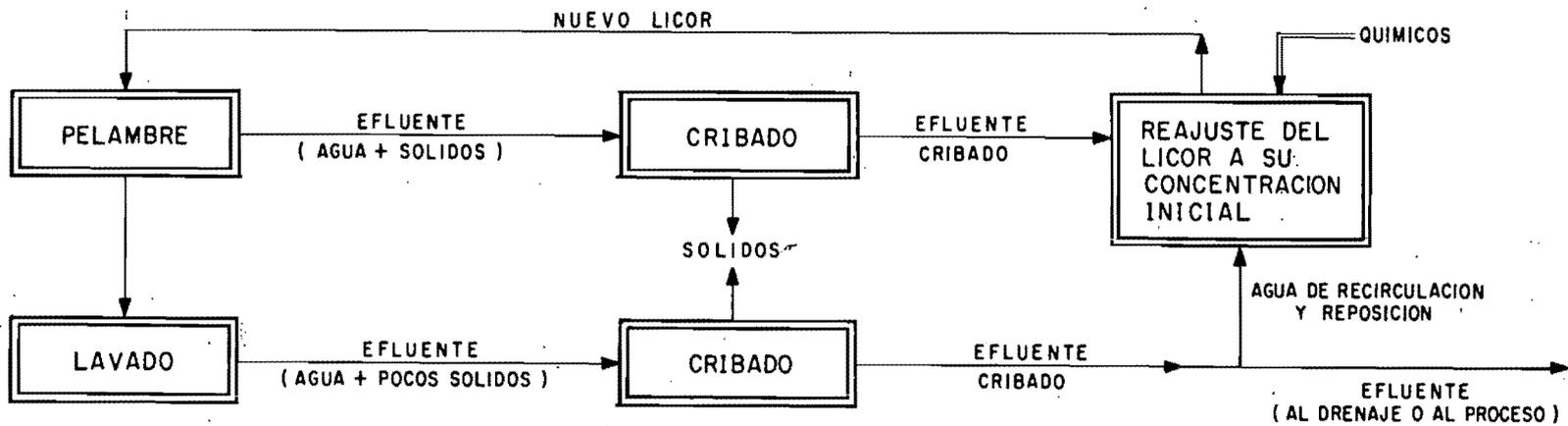


Fig 8 DIAGRAMA DE FLUJO DE UN SISTEMA DE RECIRCULACION DE LOS LICORES DE LA OPERACION DE PELAMBRE [29]

Winters [42] cita diferentes investigaciones realizadas en este campo; una de éstas es la realizada por Frendrup, W.\* , la cual se desarrolló de la siguiente manera:

Licor inicial:	300% agua
	5% cal
	4% $Na_2S$ al 60%
Reajuste (consumo por ciclo)	70% agua
	1.7% cal
	3.0% $Na_2S$ al 60%
Número de ciclos	14

Cornelius et al [8] encontraron que: 1) debido a la absorción de agua por la piel, durante la fase de hinchamiento de ésta, se pierde entre un 15 a 20% del volumen inicial del baño, 2) en las operaciones de transferencia se pierde cerca del 50% del  $Na_2S$  y 40% de la cal iniciales, 3) cuando hay predescarne el licor residual se puede usar indefinidamente, 4) se logran ahorros considerables de sulfuro de sodio, cal, detergentes y agua, 5) se disminuye la carga orgánica y la toxicidad del efluente; las anteriores son algunas de las conclusiones del estudio sobre reciclaje de baños de cal y sulfuro en efluentes de curtidurías, realizado por los autores [8] en Brasil.

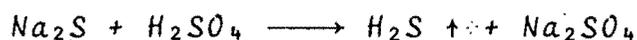
\* Frendrup W. Via I.U.L.C.S. Effluent Commission. J.S.L.T.C.; 1973 (57) 63.

### 5.3.3 Otros sistemas de reciclaje y/o remoción de compuestos específicos

La mayoría de los sistemas de reciclaje se realizan, además del lucro económico, para disminuir el sulfuro y la carga orgánica, pero por su relativa sofisticación tienen poca aplicación en los países no industrializados. Algunos de los métodos aplicables para la remoción de sulfuros y carga orgánica son los siguientes:

La remoción de sulfuros es practicada, con ligeras modificaciones, en muchas curtidurías. En las referencias [8], [21] y [42] indican que los licores son acidulados para lograr la liberación del gas  $H_2S$ , colectados en una solución de soda cáustica donde, por burbujeamiento, se obtiene la solución de  $Na_2S$  para neutralización. La aplicación de este método obliga a un riguroso control en planta para que no escapen gases tóxicos.

La reacción química que tiene lugar es la siguiente:



DEPI

La Tabla 5.3 contiene datos que indican la remoción de  $Na_2S$  de acuerdo con los productos químicos utilizados.

Tabla 5.3 Químicos empleados para la remoción del de los efluentes [4]

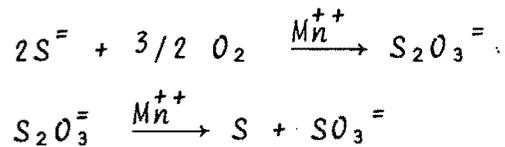
Tratamiento aplicado*	Conc.inicial de H <sub>2</sub> S (mg/l)	Conc.final de H <sub>2</sub> S (mg/l)	Tiempo de contacto (mín)
KMnO <sub>4</sub> + aire	100	0	5
Ozono 3.4 SLPM	100	0	4
6.4 SLPM	100	0	3
MnSO <sub>4</sub> + aire	100	0	30
Persulfato de amonio	100	54	64
Cr <sup>3+</sup> + aire	100	82.5	65
Fe <sup>2+</sup> + aire	100	84	30
solo aire	100	95	46

\* Con excepción del ozono la concentración de todos los reactivos fué de 100 mg/l

*La precipitación de las proteínas* se sugiere como un medio para disminuir la contaminación de las operaciones de ribera. Esto se logra mediante oxidación catalítica de los sulfuros, seguida de acidulación hasta pH 4, aproximadamente, en tanque cerrado; de esta forma se recuperan por precipitación casi la totalidad de las proteínas y más o menos un 90% del sulfuro.

La oxidación a tiosulfatos se puede lograr mediante catalizadores tales como metales divalentes, hidroquinona, carbón activado, negro de humo, ozono, etc. Cuando se emplea

permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) o sulfato manganeso ( $MnSO_4$ ), como catalizadores, se presentan las siguientes reacciones [12], [27]:



La sal manganesa se puede adicionar directamente a los reactores donde se procesan las pieles, sin efectos negativos sobre su calidad.

La ultrafiltración [42], se aplica después de un cribado mecánico de los finos, empleando una bomba y una serie de membranas en una celda de ultrafiltración. Las membranas separan el licor agotado en: 1) una solución conteniendo cal disuelta, sulfuros y otras sales, conjuntamente con una fracción de los productos de la degradación de las proteínas, 2) una lechada de lodo concentrada conteniendo cal no disuelta y una masa de materiales proteínicos.

Los lodos obtenidos se pueden tratar para su disposición final, mientras que la solución se puede reajustar a su concentración inicial y utilizarla como nuevo licor de cal

#### 5.4 Disminución de las descargas de cromo

La cantidad de cromo trivalente,  $Cr^{3+}$ , utilizada en el

proceso de curtimiento está comprendida entre un 2 y 2.5% de  $Cr_2O_3$  (1.2 a 1.7% de cromo), porcentajes que se calculan con base en el peso de la piel a curtir.

Dependiendo de las características del proceso de curtimiento, el agotamiento de los licores varía entre un 60 y un 90%, pues se sabe que entre un 40 y un 10% del cromo remanente es eliminado en el licor residual del curtido y en las aguas de lavado de los procesos subsecuentes. También se sabe que la mayoría de los procesos de curtimiento al cromo, son en algún grado ineficientes porque los niveles de cromo fijados a la piel son bajos y porque una parte de la fracción fijada se desprende en los procesos siguientes.

El cromo trivalente en los efluentes y en los lodos puede tener efectos tóxicos, por eso, en casi todos los países, se permiten muy bajos niveles de cromo en las descargas. Entonces, es imperativo que los curtidores evalúen sus casos específicos para decidir sobre un método que les permita minimizar las descargas de cromo.

Winters [42] indica que tres áreas se han investigado, principalmente, con esta finalidad; todos los estudios concluyen en que los métodos son técnicamente factibles y producen ventajas económicas y muy bajos niveles de contaminación. Esa técnicas, que se definirán a continuación, han sido comercialmente probadas y aceptadas, pero cada

curtiduría debe estudiar y seleccionar la que le resulte más apropiada. Las técnicas son:

*Técnicas de alta fijación del cromo.*- Se han desarrollado empleando generalmente ácido dicarboxílico, el cual puede producir un 99% de fijación del cromo.

*El reciclaje.*- La técnica del reciclaje para el cromo es similar a los procedimientos para el caso de los sulfuros. Consiste en utilizar los licores de cromo agotados para preparar los nuevos baños de agente curtiente y pickle.

*Precipitación.*- Los licores de cromo son colectados y tratados con un álcali, generalmente  $\text{NaOH}$ , para producir un precipitado de hidróxido de cromo; este precipitado se separa del sobrenadante y se puede redisolverse para nuevo uso, a no ser que se quiera arrojar a un "tiradero" controlado.

Cornelius et al [9] utilizaron este método en una investigación en Brasil. Ellos consideraron, entre otros, los siguientes factores: eliminación de sustancias en suspensión, control analítico riguroso de las soluciones de cromo, naturaleza del agente precipitante, filtración, eliminación de sales solubles y redisolución del precipitado.

La técnica consiste en la recirculación directa del licor residual, reajustándolo al volumen y concentración iniciales,

mediante adición de agua y químicos. Además, se efectúa un cribado para remover las sustancias insolubles presentes.

La recuperación de cromo estudiada por Cornelius et al [9] se realizó de la siguiente manera: 1) los licores efluentes se conducen a un tanque de precipitación donde, con agitación continua, se adiciona  $\text{NaOH}$  al 50% hasta pH 8.5, 2) se continúa adicionando sosa durante 1 hora, para conservar la solución a  $\pm 40^\circ\text{C}$ , 3) la solución se deja en reposo por un período de 20 horas, para que el hidróxido de cromo precipite, 4) el sobrenadante se sifonea a los tanques de homogeneización de efluentes de la curtiduría, 5) el precipitado resultante se mantiene en el tanque, durante el resto de la semana, donde se va almacenando, 6) el precipitado acumulado es conducido por gravedad, al tanque de redisolución donde, con agitación continua, se adiciona  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado hasta obtener pH 2.8 (que es el pH utilizado en el baño original). Se redisuelven más o menos  $10 \text{ m}^3$  de precipitado con  $0.8 \text{ m}^3$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de densidad  $1.84 \text{ g/l}$ , 7) como el cromo recuperado no es suficiente, se adiciona  $\text{Cr}_2\text{SO}_4$  en cantidad apropiada.

La figura 9 muestra un esquema simplificado para la precipitación del cromo, con el cual se puede: 1) economizar cromo, 2) disminuir la carga contaminante y el volumen de lodos en las unidades de tratamiento primario, 3) obtener productos de buena calidad, 4) reducir la inversión en los

reactivos necesarios para neutralizar el efluente final

### 5.5 *Disminución de las descargas de curtientes vegetales*

Los curtientes vegetales cada vez son de menos aplicación, aunque todavía hay curtidurías que los utilizan completamente o en mezcla: cromo/vegetal, vegetal/cromo, vegetal/sintético, para algunos usos finales; de todas maneras, en diferentes regiones el curtimiento vegetal es el principal proceso empleado, especialmente en curtidurías muy domésticas.

Los efluentes que contienen curtientes vegetales se objetan por la potencialidad que tienen de formar precipitados oscuros, cuando hacen contacto con metales, y por su resistencia a la acción biológica. No obstante lo anterior, el decaimiento en el uso de los curtientes vegetales ha limitado las investigaciones en este campo.

En la producción de cueros para suela, Winters [42] indica que el proceso denominado L.I.R.I es ahora universalmente aceptado como la base para una producción sin efluentes. El sistema propuesto, esquematizado en la Figura 10, ha sido probado en la práctica; en él, las pieles entran a un baño curtiente de alta intensidad que facilita la penetración y fijación del agente curtiente, sin ocasionar curtido excesivo de las fibras; este primer baño es seguido por un curtido en circuito cerrado, a través de una serie de tanques controlados. El proceso incluye:

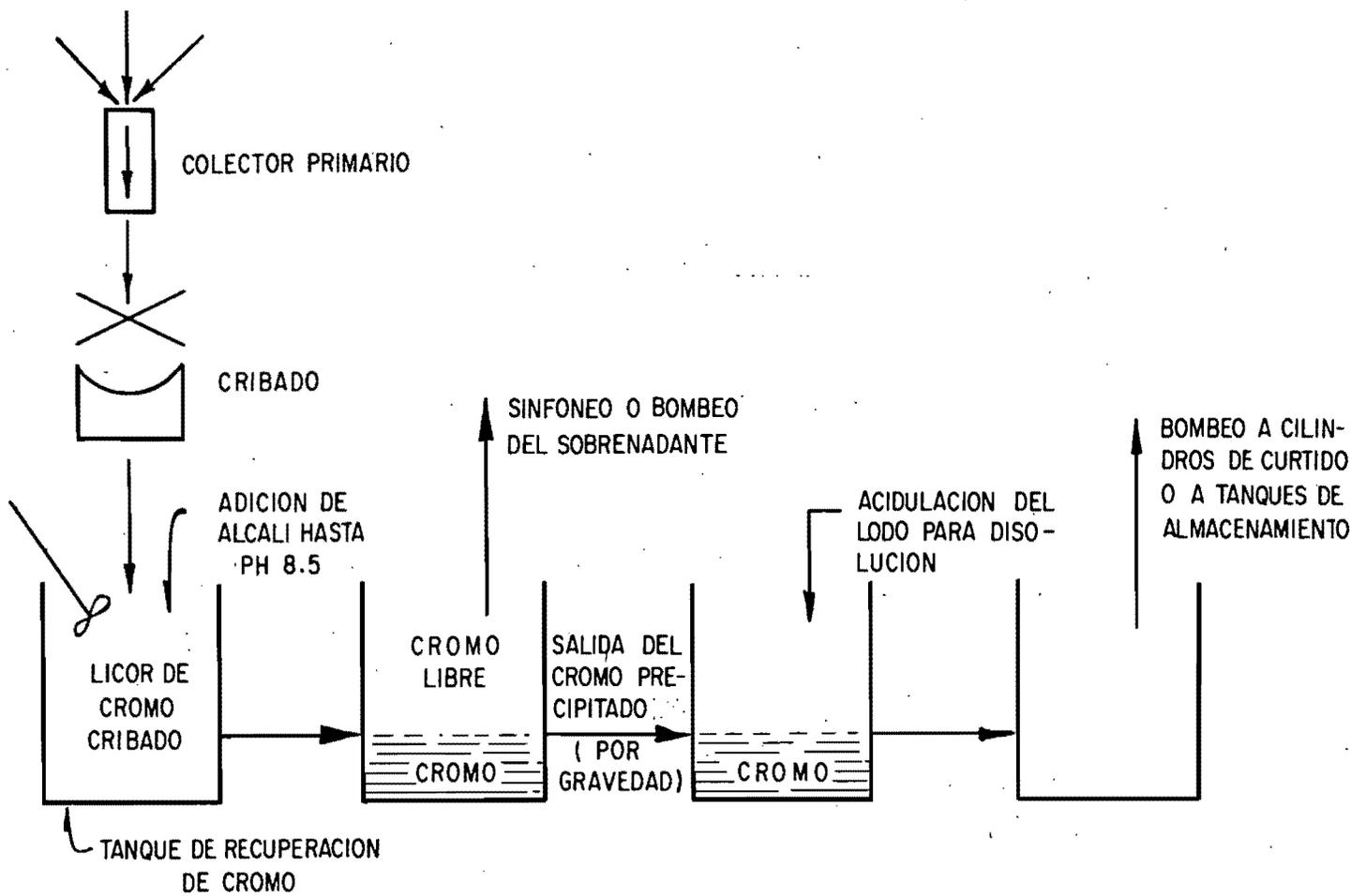


FIG 9 ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UN SISTEMA PARA LA PRECIPITACION Y RECUPERACION DE CROMO ( 42 )

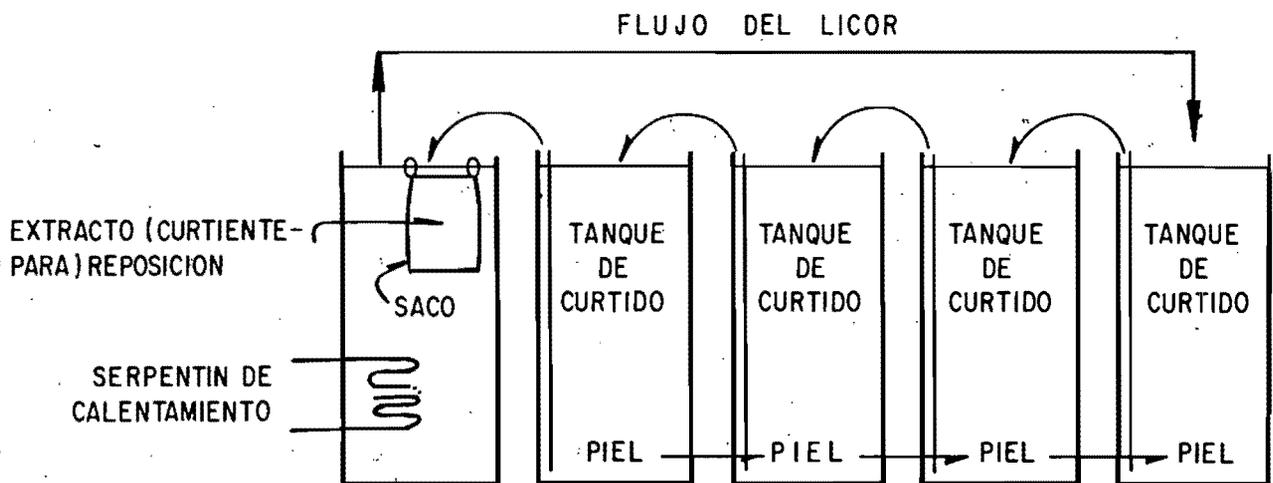


FIG 10 SISTEMA L.I.R.I PARA CURTIMIENTO VEGETAL DE PIELES PARA SUELAS SIN EFLUENTES ( 42 )

Acondicionamiento: : 5% polifosfato polimérico  
 : 2% ácido sulfúrico  
 : remoción de los productos (cueros)  
 y reposición con:  
 : 2.5% polifosfato  
 : 1.25% ácido sulfúrico

*Curtido:* 1) Las pieles acondicionadas se suspenden en el último tanque de la serie (son 6 a 10 tanques) y cada día (o cuando sea conveniente) se trasladan al siguiente, hasta completar la serie, 2) el tiempo de curtido puede variar entre 2 y 6 días de acuerdo con la sustancia empleada, 3) el pH y la temperatura se mantienen constantes en 3.5 y 35°C, respectivamente. Además, el licor se debe conservar a 13.1° Baumé\* y recircular alrededor del circuito para cambiar cada 4 a 6 horas, 4) la concentración del agente curtiende se mantiene constante mediante adiciones periódicas de químicos en el tanque de reposición de extractos, o suspendiendo en el tanque sacos que los contengan y que permitan el aumento lento de la concentración.

En este sistema se pueden usar sintéticos como acondicionadores que, aunque menos económicos, producen bajas concentraciones de agentes curtientes en los efluentes.

\* 66° Be = 1.84 g/ml

Para líquidos más pesados que el agua °Be =  $145 - \frac{145}{\delta}$

Para líquidos menos pesados que el agua °Be =  $\frac{140}{\delta} - 130$

δ: densidad (g/ml) del líquido

### 5.6 Aspectos económicos de la introducción de reciclaje y otras tecnologías

Con las enormes diferencias en costo de equipo, tuberías e ingeniería civil de un país a otro, resulta difícil sugerir un presupuesto para la instalación de sistemas de reciclaje e introducción de nuevas tecnologías.

Winters [42] afirma que el costo de instalación de sistemas de reciclaje puede variar entre menos de mil dólares (U.S. \$1000) y hasta más de diez mil dólares (U.S. \$ 10,000), dependiendo del grado de automatización del equipo. Además, hace referencia a un estudio\* que concluye: "de acuerdo con el tamaño de la curtiduría, el tiempo de recuperación de la inversión en equipo para reciclaje puede variar entre 1.5 y 2.5 años para reciclaje de cal y 0.5 a 1.0 año para licores de cromo".

Las Tablas 5.4 y 5.5 muestran los beneficios económicos alcanzados por Cornelius et al [8] y [9], respectivamente, en los estudios realizados en una curtiduría Brasileña que procesaba, en el momento en que se realizaron los estudios, entre 1000 y 1200 pieles saladas/día.

Van Vliemmeren, citado por Winters [42], calculó en 1979 los beneficios económicos logrados con un sistema de recuperación

\* M. ALOY, C.T.C. Lyons - Personal Communication

de cromo, similar al empleado por Cornelius et al [9], para una curtiduría procesando cerca de 25 ton/día de pieles saladas húmedas.

Los cálculos realizados por Van Vliemmeren, ilustrados en la Tabla 5.6, indican que, para precios de 1979, una curtiduría procesando cerca de 1000 pieles/día puede ahorrar aproximadamente setenta mil dólares (U.S. \$ 70,000) por año.

Winters [42] afirma que en Europa la cifra puede ser cinco o seis veces mayor y que en los países en vías de desarrollo puede ser aún más grande el beneficio, debido al mayor costo del cromo y al más bajo costo de la mano de obra.

De acuerdo con lo anterior se puede concluir que el replanteamiento del proceso de curtimiento, sea mediante el reciclaje o el reuso de aguas de operaciones específicas, la recuperación de químicos o su sustitución, la adopción de tecnologías adecuadas, etc., no sólo conduce a la disminución de los volúmenes y de las cargas contaminantes de los efluentes, sino que se traduce en un beneficio económico para el curtidor. Entonces se reitera, es factible y justificable mejorar el proceso de curtimiento porque las investigaciones efectuadas así lo demuestran.

Tabla 5.4 Beneficios económicos logrados en un estudio de reciclaje de cal y sulfuros [8]

Producto Químico	Costo unitario* (cruzeiros/Kg)	Costo total* (cruzeiros/mes)
Na <sub>2</sub> S recuperado	380	1738652
Cal recuperada	40	236753
Detergente recuperado	800	1877192

\* Precios al mes de Octubre de 1983 (U.S. \$ 1= 820 Cr)

Tabla 5.5 Beneficios económicos logrados en un estudio de reciclaje y recuperación de cromo [9]

Producto Químico	Cantidad (Kg/mes)	Costo unitario* (cruzeiros/Kg)	Costo total* (cruzeiros/mes)
Cromo recuperado	5993	579	3469947
Sosa cáustica(50%)utilizada	3498	140	489720
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) utilizado	3124	200	624800

\* Precios al mes de Octubre de 1983 (U.S. \$ 1= 820 Cr)

Tabla 5.6 Beneficio económico alcanzado en una instalación de recuperación de cromo [42]

Valor del cromo recuperado	D.M	232000/año
Costo de químicos	D.M.	37000/año
Costo de mano de obra (1 hombre)	D.M.	29000/año
Ahorro neto*	D.M	166000/año

\* A precios de 1979 son aproximadamente setenta mil dólares (U.S. \$ 70,000) por año, para una curtiduría procesando cerca de 1000 pieles/día

## CAPITULO VI

### TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS LIQUIDOS DE CURTIDURIAS

#### 6.1 *Introducción*

El tratamiento de los residuos líquidos de curtidurías y la selección del método óptimo, al igual que para otras tipologías industriales, obliga a pensar tanto en las características del efluente como en las del medio receptor.

Con frecuencia se escucha que un determinado sistema de tratamiento es satisfactorio, pero no se puede olvidar el hecho de que la calidad de un efluente, aceptada en una área geográfica específica, puede juzgarse como inaceptable en otros lugares. No obstante los buenos estándares ambientales que se pueden obtener mediante un replanteamiento del proceso de producción, conjuntamente con la remoción del cromo y el sulfuro, el efluente resultante seguirá estando caracterizado por una alta carga de DBO, haciéndose necesario un tratamiento adicional.

Los costos del tratamiento y la localización geográfica de la curtiduría son los principales factores a tener en cuenta en la selección de un método de tratamiento adecuado.

Generalmente los costos de tratamiento son elevados, o por

lo menos no pueden ser absorbidos por pequeños y medianos curtidores. Barkley et al [2] afirman que, en relación con el tratamiento de los residuos líquidos de curtidurías, se debe reconocer que la industria del cuero ha sido colocada en una situación desfavorable, de un lado por el desarrollo de la industria química sintética (los plásticos están sustituyendo al cuero) y del otro, el incremento en las medidas de control de la contaminación. Debido a esta situación se deben estudiar y desarrollar métodos de tratamiento de bajo costo.

En muchas instalaciones industriales de los países en desarrollo, es preferible construir plantas de tratamiento con niveles de eficiencia que no sean muy elevados, digamos que del orden del 70 a 75%, más bien que pretender remociones del orden del 95%, pero con costos de capital prohibitivos, un grado de sofisticación que puede llegar a superar la experiencia tecnológica disponible y, por esa razón, la planta puede volverse inoperante.

En relación con la localización geográfica de las curtidurías, quedan involucrados aspectos tales como: la naturaleza del medio receptor, los niveles de contaminación aceptables, la factibilidad de sistemas de tratamiento conjuntos y los usos del suelo entre otros.

Parker [34] señala que existen básicamente cinco métodos de

disposición de los efluentes después de haber recibido algún tratamiento: 1) Drenajes municipales; 2) Aguas marinas; 3) Ríos clasificados; 4) Lagos y corrientes de agua dulce controlados.

Para el caso de las aguas superficiales se deben tener presentes las consideraciones del capítulo IV; esto es, los factores de dilución necesarios para satisfacer y mantener los usos asignados al cuerpo receptor. En los casos donde la dilución sea insuficiente, se pueden emplear técnicas físicoquímicas de clarificación que, según observa Winters [42], con costos de capital relativamente bajos, pueden remover entre un 85 a 95% de los sólidos suspendidos y un 45 a 70% de la DBO. De la misma manera, cuando las circunstancias locales lo ameriten, se puede proseguir con un proceso de tratamiento biológico para mejorar el efluente.

La posibilidad de tener una planta de tratamiento conjunta: aguas residuales de curtidurías y municipales, debe considerarse como una alternativa en algunas localidades porque la mezcla de tales aguas residuales, en proporciones adecuadas, puede disminuir los costos, en especial los costos de capital.

La localización de las curtidurías en áreas urbanas densamente pobladas o en áreas rurales con población dispersa, puede influir en la selección del sistema de tratamiento.

En las áreas urbanas el espacio puede ser más limitado y el ruido que producen algunos sistemas de tratamiento que funcionan las 24 horas del día, se puede tornar molesto, a no ser que la selección de los equipos sea acertada (aeradores sumergibles en lugar de los aeradores de superficie, por ejemplo); Además, a las curtidurías se les han asociado olores nocivos.

En general, los efluentes de las curtidurías se pueden someter a:

- Tratamiento conjunto con aguas residuales municipales, previo, cuando menos un tratamiento preliminar.
- Tratamiento preliminar que incluye cribado y homogenización en un tanque de regulación. Dentro del tratamiento preliminar se puede incluir el tratamiento individual, por separado, de los licores que contienen sulfuros (de la pelambre) y los que contienen cromo.
- Tratamiento primario; esto es, coagulación-floculación y/o clarificación, además de otros métodos alternos aplicables en la remoción de sólidos suspendidos
- Tratamiento secundario, mediante un proceso biológico tal como: lodos activados, zanjas de oxidación, lagunas de estabilización, etc.

- Manejo y disposición de lodos que debe ser considerado con o sin tratamiento secundario ya que en el tratamiento primario (proceso físico-químico) se producen lodos que requieren de una adecuada disposición.

#### 6.2 *Tratamiento conjunto de los residuos líquidos municipales con los de curtidurías*

Los residuos líquidos de curtidurías se pueden tratar conjuntamente siempre y cuando se mezclen en proporciones que no ocasionen interferencias y se garantice un efluente de calidad aceptable y a un costo razonable.

Moore [30] señala que si el gasto de la curtiduría no excedía cerca de un 10% del flujo total y la descarga era uniforme y bien distribuida, no se presentaban problemas en los procesos de tratamiento comunmente aplicables a las aguas residuales municipales. Indicó que en comunidades pequeñas y de tamaño moderado, los residuos líquidos de las curtidurías pueden estar presentes en cantidades suficientes para interferir con los procesos de tratamiento de los residuos líquidos municipales, a causa de uno o más de los siguientes factores: 1) La alcalinidad excesiva o el pH alto por la presencia de cal, interfiere el tratamiento biológico; 2) Los residuos de la pelambre y el descarnado forman natas flotantes en los sedimentadores, obstruyen el equipo de remoción de lodos y pueden formar capas indeseables en los digestores; 3) Los lodos con cal y otros

depósitos adherentes, obstruyen los drenajes y pueden interferir la operación adecuada de los sedimentadores; 4) La excesiva carga de materia orgánica puede sobrecargar las unidades de tratamiento.

Las economías de escala favorecen el tratamiento conjunto y si hay curtidurías dentro de la localidad, se pueden instalar plantas de tratamiento conjuntas, a un costo relativamente bajo y con eficiencia satisfactoria. El estudio de la UNIDO/UNEP registra que en los E.U.A. se han logrado disminuciones de hasta 6 veces en los costos de capital, por unidad, para incrementos de 20 veces en el gasto de las curtidurías; en la India, los costos unitarios se han disminuido casi a la mitad con un incremento de 10 veces en el gasto de las curtidurías.

Las consideraciones anteriores sugieren que si las aguas residuales de curtidurías reciben algún tratamiento preliminar antes de mezclarlas con las aguas residuales municipales, no se presentarán los problemas esperados, más aún cuando ya no es tan rígida la limitación en lo relativo al gasto aportado por la curtiduría, pues eso se desprende de lo indicado en el estudio de la UNIDO/UNEP.

(Nemerow y Armstrong [32] realizaron un estudio para el tratamiento combinado de los residuos líquidos de 22 curtidurías, una fábrica de cola y 2 municipios con una población

total de 32131 habitantes; cerca del 50% del flujo y el 60% de la DBO correspondían a las curtidurías, mientras que la fábrica de cola contribuía con un 10% del flujo y 14% de la DBO. La planta prototipo incluía: 1) cribado; 2) sedimentación primaria; 3) filtración preliminar 4) tanque de aeración y tanque de sedimentación; 5) digestores; se diseño para tratar 40 a 60 lpm; se lograron eficiencias del 80 a 90% en remoción de la DBO y no se presentaron problemas de olores. Además, las variaciones del pH no afectaron el tratamiento y durante toda la operación se alcanzó una alta remoción de color

La comisión de Efluentes de Curtidurías de la IULCS [41] refiere el caso de un sistema de tratamiento combinado: 20% de residuos líquidos municipales y 80% de curtidurías, alcanzando remociones del 95% en la  $DBO_5$ . Cuando usaron filtros rociadores, se obstruyó el material filtrante, pero con lodos activados y zanjas de oxidación se alcanzó esa eficiencia en 8 horas y 2 días respectivamente.

Las zanjas de oxidación a escala de laboratorio, según lo refiere la Comisión [41], disminuyen la  $DBO_5$  desde 950 mg/l ocupando un volumen que corresponde al 40% del requerido para tratar solamente las aguas residuales municipales, pero una relación OD/ $DBO_5$  igual a 1.5 y caída de la concentración de nitrógeno, a causa del déficit de oxígeno en el sistema.

Limón y Méndez [26] plantearon, en el año 1975, la alternativa para el tratamiento conjunto de los residuos líquidos de la ciudad de Guadalajara, México y las curtidurías de la localidad. El sistema propuesto se implementaría mediante el pago de cuotas, además de un tratamiento preliminar individual en las Curtidurías; esta propuesta al parecer nunca se llevó a la práctica.

### (6.3 *Tratamiento individual de los residuos líquidos de curtidurías*)

Para el tratamiento de los efluentes de curtidurías es recomendable la segregación de las corrientes residuales, tratarlas separadamente y luego mezclarlas para continuar con el tren de tratamiento. El tratamiento es complicado porque las características de los efluentes varían considerablemente entre uno y otro proceso y aún entre instalaciones que aplican procesos de producción idénticos. Por esta razón, en las secciones siguientes se presentarán generalizaciones cualitativas, teniendo como base la información de algunas investigaciones y estudios sobre los efluentes de curtidurías.

#### (6.3.1 *Tratamiento preliminar*)

El tratamiento preliminar debe ser el mínimo tratamiento que se debe aplicar a los efluentes de curtidurías y es necesario realizarlo cuando se va a continuar con algún otro nivel de tratamiento, sea en combinación con efluentes

municipales o separadamente.

#### 6.3.1.1 Cribado

Es importante asegurar que todas las corrientes efluentes sean cribadas, para remover la gran cantidad de pelos, gorduras, carnaza, pedazos de cuero, etc., cuya presencia puede ser causa de obstrucciones en tuberías, bombas, cárcamos, etc. Además, el material retenido puede tener algún valor comercial.)

Las características de las rejillas y mallas de cribado son muy variables; se pueden instalar en serie hasta 2 y 3 cribas, disminuyendo la separación, en la dirección del flujo, entre barras, desde por ejemplo unos 5 cm hasta mallas finas con espaciamentos de 0.5 cm. La limpieza se puede realizar periódicamente en forma manual, a no ser que se trate de una instalación depuradora con alto grado de mecanización.

#### 6.3.1.2 *Tratamiento individual a los licores de cromo y a los licores de cal y sulfuro*

El tratamiento separado de las corrientes que contienen cromo y sulfuros debe ser considerado dentro del tratamiento preliminar para mejorar las características del efluente total ya mezclado. Se sabe que el gas  $H_2S$ , además de ocasionar malos olores, es potencialmente tóxico.

El cromo podría estar presente en los lodos formados en el tanque de homogenización y regulación de gasto, pudiendo impartir coloraciones indeseables )

(a) *Tratamiento de los licores de cal y sulfuro* )

En el capítulo V se presentaron algunos sistemas para el reciclaje y el reuso del sulfuro, disminución de su presencia mediante sustitución de químicos, etc., sin embargo, debido a la importancia del sulfuro, a continuación se presentarán algunos sistemas recomendables para su remoción.

(1) *Oxidación catalítica de sulfuros.*- Los sulfuros se pueden remover a bajo costo mediante aeración en presencia de un catalizador manganoso; el proceso es un sistema batch que ha sido ampliamente probado y mejorado en muchas curtidurías.

La oxidación se realiza en torres, cilíndricas o rectangulares, dotadas de difusores de aire en la base, como se ilustra en la Figura 11, aunque el aire también se puede aplicar empleando aireadores de superficie o sumergibles, tal como el esquematizado en la Figura 12, con tubo de aspiración.)

Los aeradores sumergidos, con tubo de aspiración son menos ruidosos que los de superficie y se pueden implantar en curtidurías donde sea factible convertir un tanque ya existente,

en un tanque de oxidación catalítica.

Braile [4] refiere que en Brasil se logró la oxidación completa, en 90 minutos, de un residuo líquido conteniendo 500 mg/l de  $Na_2S$ , utilizando 500 mg/l de manganeso ( $Mn^{2+}$ ) en forma de permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ). La Tabla 5.3 contiene datos comparativos acerca de la eliminación del  $Na_2S$  por aeración.

López, Sandoval y Payan [28] indican que con un suministro de aire de  $0.305 \text{ m}^3/\text{min-m}^2$  de área superficial y una concentración de 100 a 200 mg/l de  $Mn^{2+}$ , en un tanque de 3 a 6 metros de profundidad, la concentración de sulfuros disminuyó de 2700 a 14 mg/l en 3 a 4 horas. Este sistema es el original, el cual también es descrito por Winters [42].

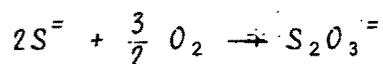
Winters [42] describe el sistema original de oxidación catalítica, de la siguiente manera:

- Torre de 5 a 6 m de altura
- Difusores de aire en la base de la torre
- Aire:  $0.3 \text{ m}^3/\text{min-m}^2$  de área superficial
- Catalizador: sulfato manganeso ( $MnSO_4$ ) con una concentración de 100 mg/l de  $Mn^{2+}$
- Tiempo de aeración: 4 a 6 horas
- Eficiencia: disminución de la concentración de sulfuros de 2000 a 20 mg/l de  $S^{=}$ .

El volumen del tanque se debe calcular teniendo en cuenta 20 a 30% de borde libre para albergar la espuma que se puede producir, no obstante la utilización de un agente antiespumante. También recomiendan que el catalizador sea disuelto en agua previamente, para una mayor eficiencia.

Aloy\*, citado por Winters [42], indica que el tamaño del sistema de aeración se puede calcular aproximadamente, asumiendo que un 50% del sulfuro inicial está disponible para oxidación y que, además, 1 g de sulfuro ( $S^=$ ) corresponde a 3.94 g de  $Na_2S$  grado técnico (62% de pureza).

Ahora, teniendo en cuenta la reacción:



es evidente que para oxidar 1 Kg de sulfuro se requieren 0.75 Kg de oxígeno.

El volumen de aire se calcula de la siguiente manera:

- 1 m<sup>3</sup> de aire = 0.28 Kg de oxígeno, que para una eficiencia de transferencia de un 12% conduce a: 30 m<sup>3</sup> de aire = 1 Kg de oxígeno.

\* Aloy, Folachier y Vulliermet. Pollution and Tannery. Centre Technique du Cuir. Lyons, France. May 1976.

(La oxidación catalítica es recomendable cuando el efluente se va a descargar rápidamente o cuando el proceso que le sigue es bajo condiciones aerobicas. De hecho, la oxidación catalítica no es apropiada para el pretratamiento de licores que luego serán tratados anaerobicamente o en unidades con deficiencia de oxígeno.)

(2) *Oxidación química.*- El tratamiento de licores conteniendo sulfuros, se ha realizado, por técnicas de simple oxidación química, utilizando peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio y muy diversos materiales; sin embargo, debido al elevado costo de esos químicos resulta difícil su implementación.)

A manera de ilustración, cuando se utiliza peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) tienen lugar las siguientes reacciones:

Para pH bajo:  $H_2S + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + S$ , en donde el azufre es inerte y se absorbe por los lodos.

Para pH alto (8.5 a 9.0):  $S^{=2} + 4H_2O_2 \rightarrow SO_4^{=2} + 4H_2O$

La dosis óptima de  $H_2O_2$  se debe determinar experimentalmente.

### (3) Técnicas de precipitación

El sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y el cloruro férrico se pueden utilizar para la remoción de los sulfuros por precipitación. Además, ocurre la precipitación de algún material proteínico presente, debido a la precipitación de hidróxidos por el bajo pH.

El uso de las sales de hierro presenta algunas desventajas: 1) El material coagulado es oscuro y si la sedimentación no es efectiva, el efluente final tendrá un ligero color; 2) Los lodos formados no son densos, entonces su volumen puede ser excesivo. Las sales de hierro tienen mayor aplicación en el tratamiento del efluente homogenizado.

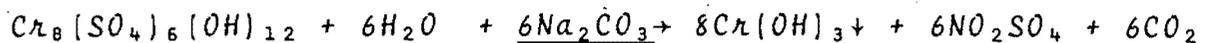
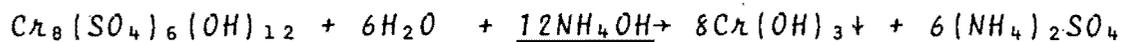
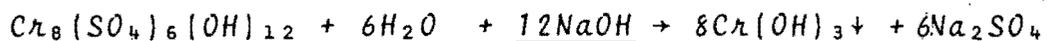
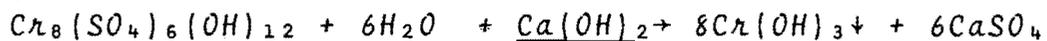
### (b) Tratamiento de los licores de cromo

Es recomendable recolectar y tratar en una unidad central especial a los licores que contiene cromo. Si esto no se realiza, el cromo precipitará y formará parte de los lodos que se forman en el tanque de homogenización, pudiéndoles impartir alguna coloración objetable. Entonces, cuando sea necesario que el lodo principal no contenga cromo, los licores se deben tratar separadamente y la lechada de lodo obtenida se puede tirar en un basurero controlado, preferiblemente, se puede reusar.

Para obtener un sobrenadante casi libre de cromo, Langerwerf

y Pelckmans\*, citados por Winters [42], indican que si los licores de cromo tienen un pH por encima de 8 (adiciones de cal), las sales de sulfato de aluminio (200 mg/ℓ de  $Al^{3+}$ ) y un polielectrolito aniónico (5 mg/ℓ) producen un flóculo pesado, de rápido asentamiento, que al sedimentar garantiza un sobrenadante con apenas 4 mg/ℓ de  $Cr_2O_3$  aproximadamente.

López, Sandoval y Payán [28] recomiendan que para calcular los químicos necesarios en la insolubilización del cromo, se tengan en cuenta las siguientes reacciones químicas.



Para la remoción del cromo no se requiere equipo sofisticado, pues para realizar el proceso se puede utilizar un tanque ya existente, a no ser que el precipitado se quiera redissolver, en cuyo caso se necesita un tanque especial que resista el calor producido durante la resolubilización. La Figura 13 esquematiza los requerimientos básicos del sistema.

\* Langerwerf J.S.A.; Pelckmans H.H.), Chromium Containing Wastes of the Leather Industry. XVII Congress IULTCS. Buenos Aires 1981.

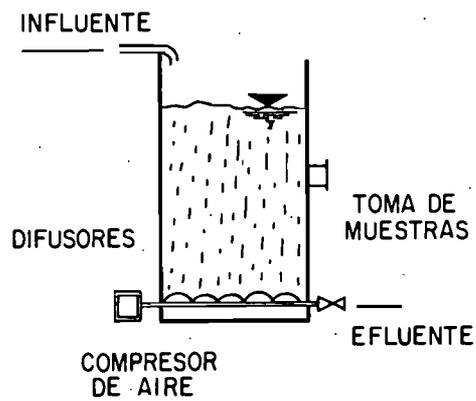


Fig 11 TORRE DE OXIDACION CATALITICA (difusores)



Fig 12 OXIDACION CATALITICA ( aerador sumergido )

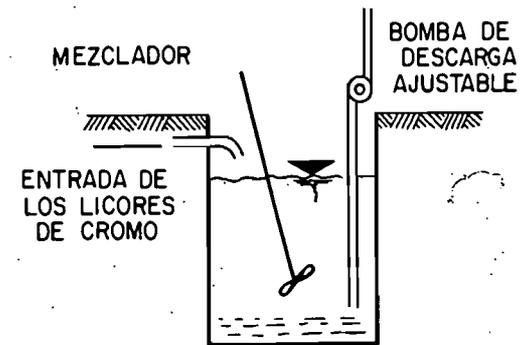


Fig 13 ESQUEMA DE UNA UNIDAD PARA PRECIPITAR EL CROMO

### 6.3.1.3. Mezclado del efluente, homogenización y regulación del gasto

Los residuos líquidos de las curtidurías son evacuados en forma intermitente porque el proceso de producción se realiza, esencialmente, mediante sistemas batch. Las descargas intermitentes presentan algunos inconvenientes, tales como:

- 1) En las unidades de tratamiento sub-siguientes se debe tener un flujo de características uniformes, para evitar plantas de tratamiento muy especializadas o el sobredimensionamiento que se obtiene al diseñar para las horas pico y
- 2) Si el efluente no va a recibir ningún otro tratamiento, el tanque de homogenización y regulación evita las sobrecargas momentáneas de los cuerpos de agua receptores)

(Después del cribado de todas las corrientes efluentes y del tratamiento individual de las corrientes que contienen sulfuro y cromo, respectivamente, todos los efluentes se mezclan y homogenizan en un tanque de regulación. En este tanque, también tiene lugar una neutralización y precipitación mutua debido a que se mezclan los licores de la operación de pelambre (pH por encima de 11) con los licores del pickle (pH inferior a 4), resultando un pH cercano a 9.) En los anexos A y C y en las Figuras 2 y 5 se indican los químicos utilizados en estas operaciones.

El tiempo de retención de los tanques de homogenización y regulación depende de las características de la instalación curtidora y de sus efluentes. Braile [4] señala que el

tiempo de retención debe ser tanto mayor cuanto menor sea la industria; es decir, desde varios días para pequeñas curtidurías hasta por lo menos 1 día en las grandes. Gloyna [25] anota que de acuerdo con la cantidad y calidad de los residuos líquidos, probablemente se requieren 4 horas de retención como mínimo. Winters [42] considera que el tanque debe tener capacidad para retener el efluente de 1 día. Es recomendable bombear el efluente a una tasa regular, para el tratamiento subsiguiente, de acuerdo con los períodos de trabajo establecidos (por ejemplo, para un volumen de 240 m<sup>3</sup> de efluente, se pueden bombear 10 m<sup>3</sup>/hr durante 24 horas).

El volumen del tanque no debe descender por debajo del 30% de su volumen útil, para que la homogenización de los efluentes que le entran sea buena; por esta razón es conveniente instalar un regulador de nivel.

(En el tanque regulador no debe ocurrir la sedimentación de los sólidos suspendidos y se deben mantener condiciones aeróbicas. Esta condición se satisface mediante agitación mecánica, inyección de aire usando difusores o con aeradores de superficie.)

### ( 6.3.2 Tratamiento ) primario

Los residuos líquidos ya mezclados y homogenizados, probable y preferiblemente con las corrientes de cromo y sulfuro

ya tratadas por separado, son sometidas al tratamiento de clarificación (remoción de sólidos suspendidos) con o sin la adición de coagulantes y floculantes.)

La sedimentación simple, sedimentación de partículas discretas, sin adición previa de coagulantes-floculantes puede tener una eficiencia del orden del 60 a 70% en la remoción de sólidos suspendidos y un 30 a 40% de la DBO, aproximadamente. La referencia [35] consideró esos porcentajes en su estudio sobre las curtidurías mexicanas.

( Cuando se adicionan coagulantes y floculantes la clarificación es más eficiente, se pueden remover un 95% de los sólidos suspendidos, cerca del 70% de la DBO; además de que el efluente tendrá muy poca turbiedad y color y estará prácticamente libre de cromo y sulfuros. En muchas circunstancias, un efluente sometido a este tratamiento puede ser descargado en el medio receptor sin necesidad de recurrir al tratamiento secundario; es decir, al tratamiento biológico.)

( El tratamiento fisico-químico (floculación-sedimentación) consiste en: 1) pretratar el efluente mediante la adición de coagulantes y floculantes para ayudar a la sedimentación y 2) clarificación, en un tanque de sedimentación donde los sólidos suspendidos, como lodos, se separan del sobrenadante dejándolo casi libre de ellos y con una DBO a un nivel muy reducido .

#### 4.3.2.1 Pretratamiento del efluente

"La coagulación consiste esencialmente en introducir al agua un producto capaz de desestabilizar las cargas electronegativas generalmente presentes en los coloides para dar lugar a la formación de un precipitado.

La floculación es la aglomeración de los coloides ya desestabilizados, como resultado de una serie de colisiones sucesivas causadas por agitación mecánica.

Un floculante es un estimulante de la coagulación porque incrementa la velocidad de formación, cohesión y densidad del flóculo y, por lo tanto, disminuye su volumen".

##### a) Químicos empleados para la coagulación-floculación

Entre los coagulantes químicos ensayados, las sales de hierro y aluminio son las más empleadas y entre ellas destacan por su uso y buenos resultados los siguientes compuestos:

Sulfato de aluminio;  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Sulfato ferroso;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Cloruro férrico;  $FeCl_3$  ó  $FeCl_3 \cdot H_2O$

Sulfato férrico;  $Fe_2(SO_4)_3$  ó  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$

Como ayudantes de coagulación se pueden emplear los polielectrolitos catiónicos, aniónicos, o no iónicos, aunque los aniónicos de cadena larga son los más empleados.

b) *Dosis y dosificación de los coagulantes y floculantes*  
La dosis de químicos está regida por circunstancias locales, por eso lo más recomendable es encontrarla mediante ensayos de laboratorio, teniendo en cuenta las características del efluente, el equipo disponible, el nivel de clarificación deseado y el tipo de productos químicos utilizados.

Braile [4] indica que la cantidad de sulfato ferroso requerida varía en un rango de 100 a 500 mg/ℓ de acuerdo con el tipo de aguas residual; mientras que de cloruro férrico anhidro ( $FeCl_3$ ) se pueden requerir entre 200 y 500 mg/ℓ, cantidad que se puede reducir acidulando previamente con ácido clorhídrico, pero con la desventaja de que se podría desprender.

Moore [30] en Alemania, registró un alto grado de clarificación y remoción total de sulfuros con cloruro férrico en dosis entre 200 y 500 mg/ℓ.

Winters [42] refiere que la alumbre se ha aplicado en dosis de 200 a 800 mg/ℓ, de acuerdo con la eficiencia requerida. Los polielectrolitos aniónicos se han aplicado en dosis de 1 a 10 mg/ℓ.

Cuando se dosifica alumbre el pH óptimo se encuentra en el rango de 7 a 10; sin embargo, Barkley et al [2] en su investigación para encontrar como evaluar mejor los resultados

del ensayo de coagulación, en el tratamiento químico de licores agotados de curtientes vegetales, obtiene buenos resultados manteniendo el pH en 6 para todas las pruebas con alumbre y polielectrolitos.

Se sabe que el pH de los licores mezclados se encuentra en el rango mencionado (más o menos pH 9), pero de todas maneras es conveniente determinar el mejor pH para cada residuo líquido, con el fin de ajustarlo o, por lo menos, ejercer un riguroso control para mantenerlo dentro de ese rango.

La dosificación de la cantidad necesaria de coagulantes se puede realizar por gravedad o con una bomba de dosificación, para el estado líquido. Generalmente se preparan soluciones patrón de los químicos y la dosis de bombeo se ajusta para aplicar el volumen necesario por hora ( $m^3$ /hora de la solución patrón, para un determinado gasto del efluente). El uso de la bomba dosificadora permite inyectar los químicos directamente en la línea de alimentación y, además, obvia la necesidad de tanques mezcladores separados.

#### 6.3.2.2 Sedimentación.

Independientemente de si se emplea la sedimentación simple o, cuando se quiera aumentar la eficiencia, la sedimentación con previa coagulación y floculación, generalmente se efectúa en dos tipos de tanques: tanque de sedimentación de flujo horizontal y tanque de sedimentación de flujo

vertical, esquematizados en las Figuras 14 y 15.

Para que el sedimentador de flujo horizontal funcione eficientemente se requiere barrido mecánico de lodos, haciéndolo más costoso, porque de lo contrario se obstruye y con el tanque lleno de lodos la operación es ineficiente puesto que el efluente pasa sobre la superficie y no ocurre una sedimentación completa. La remoción de lodos se debe hacer regularmente, bien sea por gravedad o por bombeo.

En cuanto a los tiempos de retención hay varios puntos de vista: Braile [4] lo estima entre 1 y 2 horas. Gloyna [25], para un gasto de  $140 \text{ m}^3/\text{día}$  utilizó un tiempo de retención de 1.5 horas y Winters [42] recomienda que los sedimentadores de flujo horizontal se dimensionen para un tiempo de retención de 6 horas.

Los sedimentadores de flujo vertical generalmente son cilíndricos, son más eficientes y se pueden construir en acero (protegidos con pintura epóxica), en acero inoxidable, fibra de vidrio. También pueden ser rectangulares construidos de concreto o inclusive de madera.

Los sedimentadores cilíndricos son de fondo cónico, formando ángulos de  $30^\circ$  con la horizontal para facilitar la "compactación" de los sólidos que sedimentan en la base. Para el diseño se recomienda algún grado de turbulencia en la

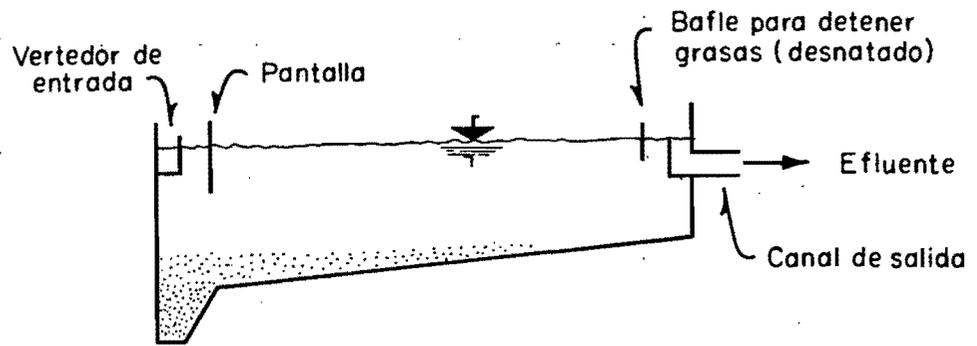


Fig 14 ELEVACION DE UN TANQUE SEDIMENTADOR DE FLUJO.

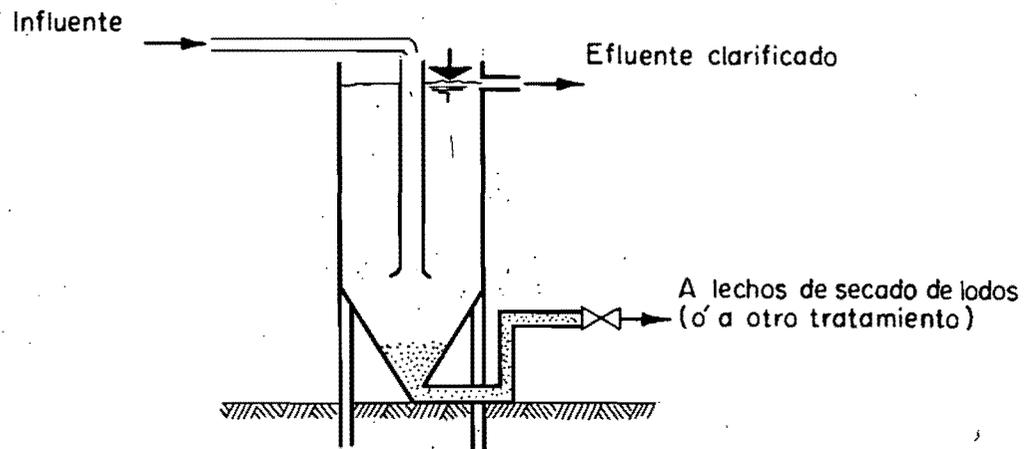


Fig 15 TANQUE DE SEDIMENTACION DE FLUJO VERTICAL

entrada para asegurar el mezclado y mejorar la coagulación.

Winters [42] recomienda que la tasa de flujo ascendente sea del orden de 1.0 a 1.5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> hora.

a) *Eficiencia de la sedimentación*

La eficiencia de la sedimentación dependerá de si se trata de sedimentación simple o si se realizó floculación. Winters [42] cita resultados de muy diversas investigaciones, como por ejemplo: 1) con adiciones de 400 mg/ℓ de alumbre a un efluente homogenizado, se alcanzaron las siguientes remociones: 70% de la carga de DBO, 80% de la carga de DQO y 97.5% de los sólidos suspendidos, 2) Con 800 mg/ℓ de alumbre como coagulante primario más 10 mg/ℓ de un polielectrolito aniónico, se remueve un 95% de los sólidos suspendidos y un 90% de la DBO<sub>5</sub>.

Eye y Liu [19] en su estudio acerca de la clarificación de la cal suspendida de las operaciones de ribera, de un proceso de curtimiento vegetal, encontraron muy buena remoción mediante sedimentación simple, pero para tiempos de retención de 1 día o mayores. Cuando utilizaron 10 mg/ℓ de un polielectrolito aniónico, la remoción alcanzada fue del 90% y del 70% para tasas de aplicación superficial de 30 y 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> día.

La Tabla 6.1 contiene datos sobre la eficiencia de la sedimentación simple en el tratamiento de los efluentes de curtidurías y la Tabla 6.2 muestra el efecto de diferentes químicos empleados para mejorar la clarificación.

Tabla 6.1 Eficiencia de la sedimentación simple en el tratamiento de los residuos líquidos de curtidurías\* [25]

Parámetro	Concentración (mg/ℓ)		Remoción (%)
	Influente	Efluente	
Sólidos Suspendidos	3125	945	70
DBO <sub>5</sub>	2108	1150	45
Cromo total	51	24	53
Alcalinidad (como CaCO <sub>3</sub> )	980	718	27
Grasas	490	57	90

\* El tratamiento previo incluye únicamente cribado y homogenización

Tabla 6.2 Efecto de diferentes químicos en la remoción de los sólidos suspendidos y de la DBO en una muestra compuesta del efluente de curtidurías [42]

Compuesto Químico	Porcentaje de Remoción	
	Sólidos Susp.totales	DBO
Alumbre (500 mg/ℓ)	86	43
Alumbre + polimero	87	53
Cloruro férrico (20 mg/ℓ)	76	22

Un efluente de curtiduría tratado como se esquematiza en la Figura 16: Cribado, oxidación catalítica de los licores de la pelambre, precipitación del cromo, homogenización, coagulación-floculación y clarificación produce un efluente casi libre de sulfuros ( $S^{=}$ ) y cromo ( $Cr^{3+}$ ) y con las características indicadas en la Tabla 6.3

Tabla 6.3 Características del efluente final del tratamiento primario\* [42]

Parámetro	Conc. del influente (mg/l)	Conc., mg/l clarificación eficiente	(% Remoción clarificación media)
Sólidos suspendidos	3300	165 (95%)	495 (85%)
DBO <sub>5</sub>	1300	390 (70%)	715 (45%)

\* Ver la Figura 16.

#### b) Flotación

La flotación constituye un método alternativo para la remoción de los sólidos suspendidos y se puede llevar a cabo de la siguiente manera:

(1) *Electroflotación.*- El efluente es sometido a electrólisis, formando burbujas de gas (hidrógeno y oxígeno), las cuales levantan la materia suspendida hasta la superficie, desde donde se remueve

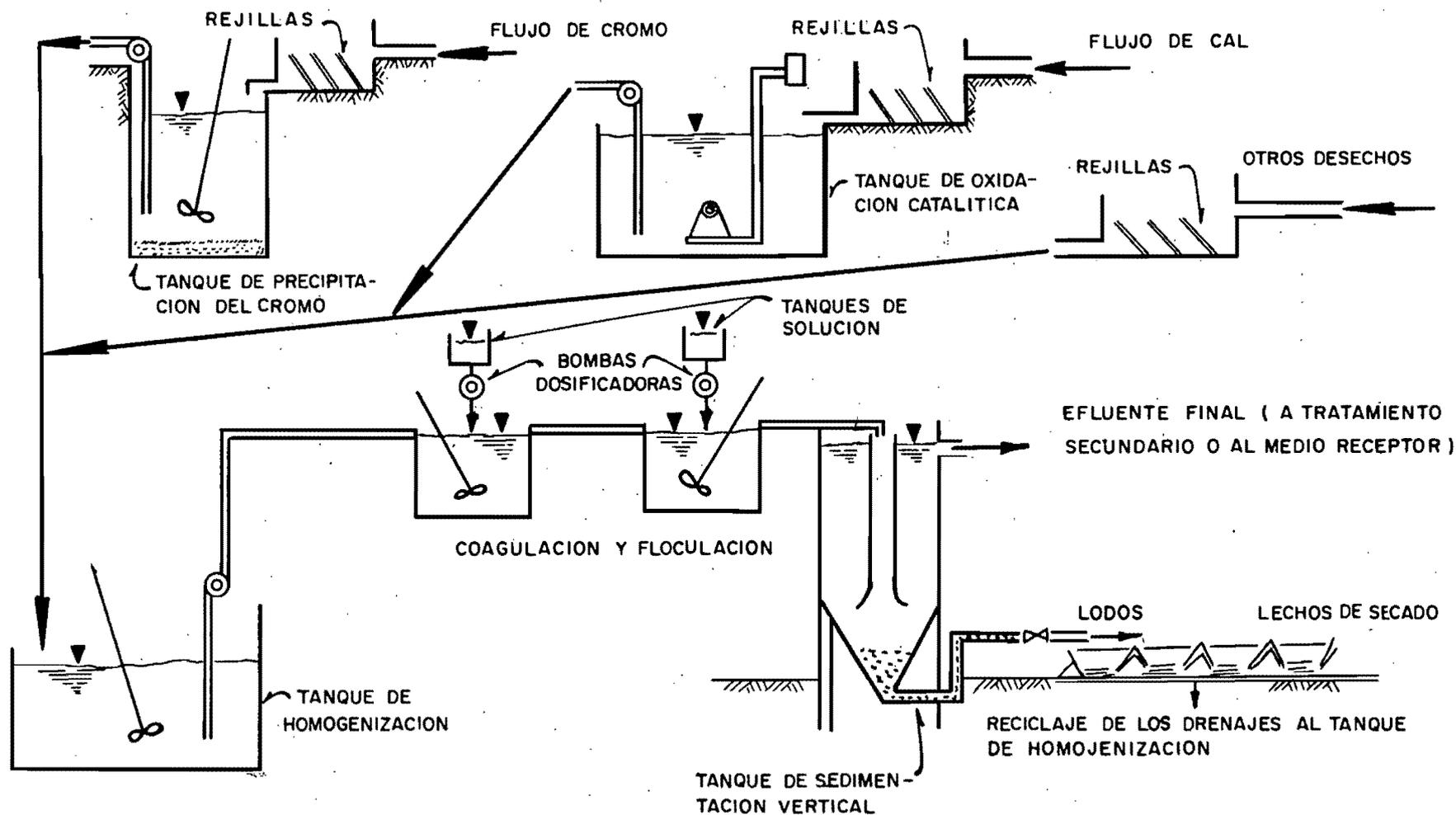


Fig 16 DIAGRAMA DE FLUJO ESQUEMATICO DEL TRATAMIENTO FISICO - QUIMICO FACTIBLE PARA EFLUENTES DE CURTIDURIAS

Ramirez, Barber y Clemens [37], experimentando en residuos líquidos de curtidurías, encontraron que la flotación con aire disuelto o disperso no era efectiva debido al elevado peso del material suspendido. En razón a esa dificultad introducen la técnica de electrocoagulación en dos etapas, empleando además sulfato de aluminio y polielectrolitos aniónicos: 1) La primera etapa se realiza en una cámara con un tiempo de retención de 2 minutos (electrocoagulación) y 2) La segunda etapa ocurre en otra cámara con un tiempo de retención de 25 minutos aproximadamente (electroflotación), lográndose inclusive una remoción del 40% del nitrógeno amoniacal.

(2) *Flotación con aire.*- El aire se disuelve en el efluente mediante recirculación bajo presión, entonces cuando la presión disminuye en la unidad de tratamiento subsiguiente, o en otro compartimiento de la unidad de flotación, se liberan pequeñas burbujas que al ascender arrastran los sólidos suspendidos hacia la superficie. La operación se basa en el cambio de solubilidad del gas en el líquido cuando cambia la presión. La Figura 17 esquematiza una unidad típica de floculación con aire.

El tiempo de retención es aproximadamente de 45 minutos, mientras que el de la sedimentación convencional es de cerca de 3 horas.

Se cree que la flotación es un sistema promisorio para el tratamiento de los efluentes de curtidurías, pero hacia el futuro porque en la actualidad es costosa, debido al requerimiento de químicos (para bajar el pH a 4) y a que el sistema aún está en su etapa de desarrollo en los países no industrializados.

Winters [42] señala que en la flotación con aire disuelto los resultados óptimos se obtienen con pH 5, dosis de 500 mg/l de alumbre y 5 mg/l de polielectrolito aniónico (nalfloc 676). Sin embargo, en muchos estudios se ha operado con valores más altos de pH, con buenos resultados.

### ( 6.3.3 *Tratamiento secundario*

Este tratamiento biológico (secundario) es muy poco utilizado en la industria de curtiduría porque su costo es elevado y porque sólo es posible cuando está precedido por el tratamiento químico o cuando está suficientemente diluido con aguas residuales municipales. Además un tratamiento físico-químico bien controlado puede producir una descarga aceptable por muchas legislaciones.)

Pueden resultar casos, aunque pocos, donde es imprescindible combinar tratamientos físico-químicos y biológicos para obtener efluentes de calidad aceptable. Por ejemplo, Barkley et al [2] estudiando la tratabilidad química de licores agotados de curtientes vegetales, concluyen: En el tratamiento de

efluentes del curtimiento vegetal, para remover el color y la materia orgánica, es importante combinar tratamientos químicos y biológicos, además de tratar por separado los licores de taninos químicamente, antes de mezclar todas las corrientes.

Existen diversos sistemas de tratamiento biológico, entre los cuales están:

- 1) Filtros biológicos
- 2) Lodos activados
- 3) Zanjas de oxidación
- 4) Lagunas (aeradas, facultativas y anaeróbicas)

La selección del sistema de tratamiento secundario está gobernada por la ubicación de la curtiduría, la disponibilidad de terreno, la experiencia técnica disponible y los costos del equipo, materiales y energía. Los Holandeses prefieren las zanjas de oxidación, los Ingleses han investigado con más insistencia los filtros biológicos, en los E.U.A predomina la tendencia al uso de los lodos activados solos, o en combinación con filtros biológicos, en Brasil son muy aceptadas las lagunas de aeración, etc.

#### 6.3.3.1 *Lodos activados*

El principio del tratamiento de lodos activados consiste en que el efluente contaminado con materia orgánica se pone en contacto con una población muy grande de bacterias

aeróbicas y con otros microorganismos presentes para formar un aglomerado biológico floculento conocido como "Lodo activado".

En el sistema convencional de lodos activados el flóculo de lodo se mantiene en contacto con la fase líquida mediante aeradores de superficie o sistemas de difusión de aire que, adicionalmente, suministran el oxígeno para mantener las condiciones aeróbicas necesarias. La materia orgánica es removida (oxidada) por la actividad biológica.

El nivel de lodos (conocido también como flóculo microbiológico) se mantiene haciendo pasar el efluente, después del tanque de aeración, a través de un sedimentador secundario, o de otra unidad similar, desde el cual se retornan la mayoría de los lodos al reactor.

El sistema de lodos activados exige una inversión inicial relativamente alta, en los equipos de bombeo y aeración, razón por la cual no son muy usuales en los países en desarrollo. Además, de las zanjas de oxidación, los sistemas de lodos activados de alta carga y baja carga (aeración extendida) son métodos alternos que se pueden implementar como tratamiento secundario de los efluentes de curtidurías.

a) *Lodos activados de alta carga*

Este sistema tiene la ventaja de requerir una área de terreno muy pequeña; consiste en un tanque rectangular de más o menos 3 metros de profundidad, con aeración y mezclado mediante aeradores de superficie o sumergibles o con un mecanismo de difusión de aire. El área superficial depende del volumen del efluente y sus características, además del radio de influencia de los aireadores.

El sistema ha sido probado en el tratamiento de efluentes de curtidurías, pero no soporta eficientemente las sobrecargas, en adición al inconveniente inherente a los países en vías de desarrollo; es decir, a las irregularidades que presentan.

El tiempo de retención puede variar entre 6 y 12 horas.

( b) *Lodos activados de baja carga (aeración extendida)*

En esencia con este sistema se pretende una disminución del volumen de lodos. Se emplean tiempos de retención más grandes, lo que les permite soportar las sobrecargas súbitas puesto que el sistema está más diluído. Se puede requerir más energía que en el sistema convencional. )

Los tiempos de retención pueden ser de 1 a 3 días con un nivel de sólidos suspendidos volátiles del licor mezclado (SSVLM) entre 1500 y 2000 mg/l, el cual es garantizado

mediante la recirculación de lodos del sedimentador secundario.

#### 6.3.3.2 Zanjas de oxidación

La denominada zanja de oxidación es un reactor en circuito continuo. Fue desarrollada en los años 1950 en el Instituto de Investigaciones en Ingeniería de Salud Pública (TNO) en Holanda. La primera zanja de oxidación entró en servicio en el año 1954 en Voorshopen, Holanda y fue diseñada por el Dr. A. Pasveer del TNO, en cuyo honor el proceso se conoce como "Zanja Pasveer".

En Holanda [28] se ha probado que un sistema de lodos activados de baja carga, empleando una zanja de oxidación puede ser apropiado para efluentes de curtidurías y/o municipales.

La Zanja Pasveer difiere del proceso convencional de lodos activados en los siguientes aspectos, principalmente:

- El tanque de tratamiento es un canal anular (anillo ovalado) con cepillos rotatorios de acero como aeradores, los cuales hacen que el flóculo de lodo se mantenga en suspensión, asegurando adecuado flujo hidráulico y suministro del aire necesario.

- El tiempo de retención más largo y la más baja carga orgánica ha demostrado ser el sistema más apropiado para soportar la variabilidad del flujo del efluente y las sobrecargas experimentadas en el proceso de curtimiento.
- Una consecuencia útil adicional de la menor tasa de carga es la cantidad sustancialmente reducida de lodos producidos; es decir, 0.3 Kg de sólidos/Kg de DBO removida en comparación con cerca de 1.0 Kg/Kg DBO removida en el proceso convencional de lodos activados, según lo refiere Winters [42].

La instalación de las zanjas de oxidación ha venido incrementándose, entre otras por las siguientes razones: 1) Los costos de construcción son iguales o menores que los de otros procesos competitivos; 2) El equipo mecánico requerido es mínimo; 3) Las plantas funcionan relativamente bien con mínima atención operacional, debido al diseño un tanto conservador; 4) Generalmente no se producen olores desagradables.

Aloy\*, citado por Winters [42], registra cargas del orden de 250 a 500 g de DBO<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>- día y tiempos de retención de 2 a 4 días.

\*Aloy, Folachier y Vulliermet. Pollution and Tannery. Centre Technique du Cuir. Lyons, France. Mayo 1976.

La transferencia de oxígeno por los rotores varía de acuerdo con la profundidad de inmersión, que es ajustada elevando o bajando el nivel de agua, y puede ser de: 2 Kg de oxígeno/hr-metro lineal de rotor (48 Kg/m/día), para 10 cm de inmersión o 4 Kg de O<sub>2</sub>/hr-m<sup>2</sup> de rotor (96 Kg/m/día), para una inmersión de 20 cm. Winters [42] indica que los fabricantes recomiendan: 1 metro de rotor/30 Kg de DBO/día a 13 cm de inmersión.

Antes de procesar el efluente en la zanja de oxidación es recomendable algún pretratamiento; la mejor práctica consiste en remover los sulfuros y el cromo para evitar sus efectos tóxicos sobre la masa biológica

La Figura 18 esquematiza una zanja de oxidación (Zanja Pasveer), pero vale anotar que los materiales de construcción, dimensiones y geometría están gobernados por la escala del proyecto. Winters [42] señala que unidades de más de 1200 m<sup>3</sup> de volumen pueden tener un método de profundidad o, aún, rotores más grandes en estructuras de concreto reforzado, con menos verticales.

Una zanja de 250 m<sup>3</sup> puede tener 36 m de longitud, 8 m de ancho y 1.8 m de profundidad; en cambio una de 1300 m<sup>3</sup> puede tener 63 m y 15 m de longitud y anchura respectivamente, pero la misma profundidad.

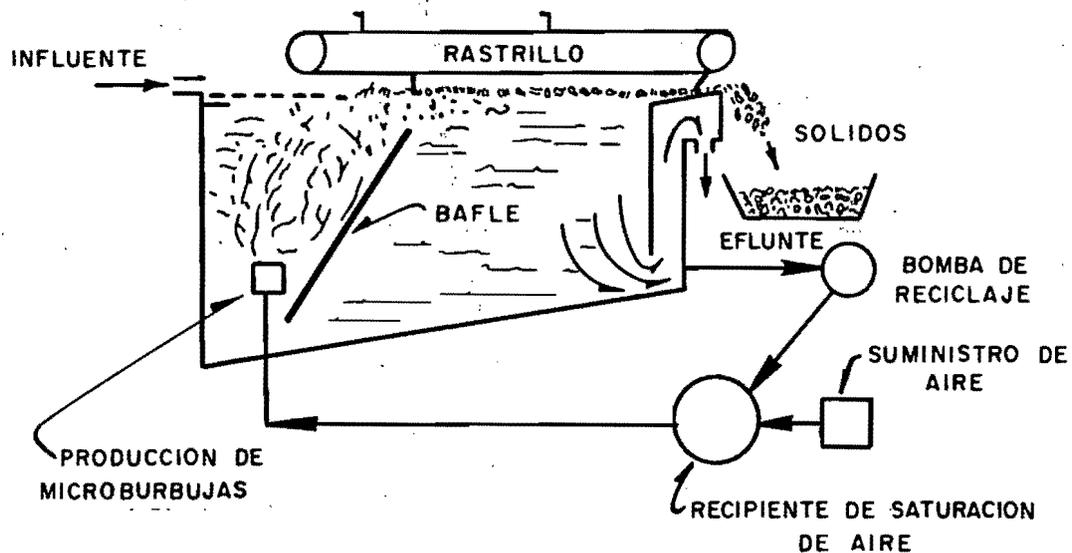


FIG. 17 UNIDAD DE FLOTACION DE AIRE DISUELTO TIPICA

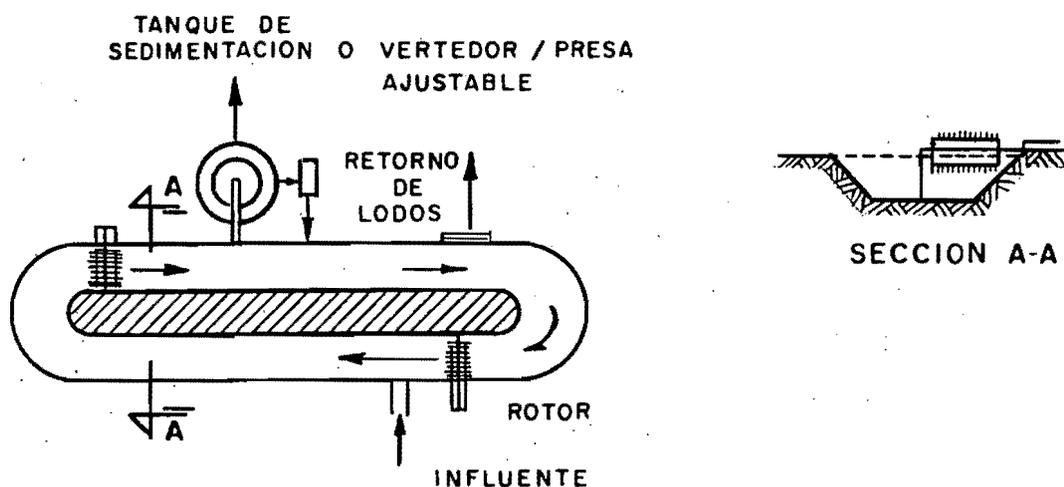


FIG. 18 ZANJA PASVEER ( Zanja de oxidación )

Las zanjas de oxidación generalmente requieren pequeñas adiciones de nutriente (fósforo) que no está presente, en la cantidad adecuada, en los efluentes de curtidurías.

Winters [42] indica que 10 Kg/día de fertilizante (18.5%  $P_2O_5$ ) por cada 100 m<sup>3</sup>/día de efluente, es adecuado.

El nivel del flóculo biológico también se debe controlar y mantener en el rango adecuado. Se recomienda un rango de 3500 a 500 mg/l de SSVLM, aunque la referencia [28] indica que se han empleado niveles de 2500 mg/l. Cuando no hayan facilidades analíticas se puede aplicar la regla del dedo: "llenar un cilindro aforado, con una muestra del líquido agitado; dejar sedimentar por 30 minutos. Si luego de la sedimentación el 20% del volumen es un depósito de flóculo biológico. Las condiciones son satisfactorias".

Casi todas las investigaciones realizadas concluyen que con zanjas de oxidación es posible remover un 95% de la  $DBO_5$ ; es decir, si el efluente del tratamiento primario contiene 500 mg/l de  $DBO_5$ , entonces el efluente de la zanja de oxidación sería menor o igual a 25 mg/l.

### 6.3.3.3 Lagunas de estabilización

El tratamiento biológico de las aguas residuales mediante lagunas de estabilización tiene mayor aplicabilidad en los países tropicales, siempre que se disponga de una área de terreno suficiente.

Las lagunas de estabilización son usadas para tratar una variedad muy grande de aguas residuales industriales, entre las cuales están: Industrias de conservas, de carne y ali-mentos, de papel, químicas, azucareras, etc.)

El proceso de tratamiento por lagunas de estabilización ha sido muy estudiado porque no requiere equipamientos especiales y por presentar, la mayoría de las veces, un efluente con un alto grado de depuración, en especial en lo referente a sólidos suspendidos y DBO<sub>5</sub>.

a) *Lagunas aeradas*

Las lagunas aeradas han sido operadas en muchas curtidurías con un consumo de potencia de 10 a 30 W/m<sup>3</sup>, utilizando aeradores de superficie.) Según Winters [42] los resultados de estos sistemas son un tanto inconsistentes y por eso no pueden ser recomendados.

Parker [33] en su investigación acerca de la tratabilidad biológica de los licores agotados de taninos vegetales, realizó demostraciones de campo de lagunas aeróbicas solamente y de una combinación aeróbica-anaeróbica. Concluye que los licores de taninos vegetales agotados son biológicamente degradables, pero requieren tiempos de retención muy grandes para lograr reducciones significativas de DBO y DQO en un sistema aeróbico.)

Foresti [22], en Brasil, en estudios a escala de laboratorio obtuvo remociones de 77%, 78% y 88% para modelos con:  
1) gasto: 1.6 l/día, tiempo de retención = 12.5 días; 2) Q = 1.2 l/d, tr = 16.6 días; 3) gasto = 1 l/d, tr = 20 días, respectivamente, resultados que son satisfactorios si se tiene en cuenta las grandes sobrecargas que se presentaban.

Caicedo y Vargas [6] indican que para lagunas aeradas se puede usar la siguiente forma básica:

$$T = \frac{E}{K(100-E)}$$

T = tiempo de retención hidráulica; días

E = eficiencia deseada; %

K = constante cinética; 1/día (K=0.2).

López, Sandoval y Payan [28] opinan que mediante aeración inducida el sistema de lagunas se puede optimizar y recomiendan tiempos de retención de 5 a 10 días.

#### b) Lagunas anaeróbicas

Las lagunas anaeróbicas remueven el 85% o más de la DBO, pero requieren tiempos de retención del orden de los 10 días. Se recomiendan para sitios alejados porque pueden presentar problemas de contaminación del aire.

Este sistema de tratamiento es de un costo despreciable, si se le compara con los restantes, pues con por lo menos 3 metros de profundidad las condiciones anaeróbicas se obtienen rápidamente.)

Caicedo y Vargas [6] aceptan como criterios de diseño para lagunas anaeróbicas los siguientes:

- Tasa de aplicación = 5 a 10 Kg de DBO/100 m<sup>3</sup>/día
- profundidad = 3 metros o más
- relación largo/ancho = 2
- eficiencia esperada = 60% o mayor

(c) *Lagunas facultativas*

Las lagunas facultativas pueden funcionar con 2 ó 3 capas diferentes: Aeróbica-facultativa-anaeróbica o aeróbica-anaeróbica. Teóricamente funcionan empleando la fotosíntesis natural; sin embargo, bajo tales condiciones están sujetas dichas lagunas, a los caprichos de la variación climática que puede no ser controlada, por lo tanto son apropiadas en pocas localidades exclusivamente.)

Winters [42] indica que en Francia, después de un sistema de tratamiento primario se logró reducir la DBO<sub>5</sub> de 660 a 90 mg/l con un consumo de energía de 2 w/m<sup>3</sup> y un tiempo de retención de 9 días. Una representación diagramática de una laguna facultativa aerada se muestra en la Figura 19.

El sistema genera zonas de aeración parcial y completa, además de las zonas anaeróbicas que no son afectadas por los aeradores, en las cuales se depositan los sólidos.

Se requiere drenaje y remoción de lodos de la laguna cada 5 a 10 años, lo cual puede tomar hasta 3 meses; sin tener en cuenta que el sistema puede requerir modificación. Esta situación obliga a pensar en la construcción de 3 sistemas en paralelo, para que mientras una se descarga, las 2 restantes funcionen normalmente.

López, Sandoval y Payán [28], recomiendan cargas entre 120 y 150 Kg de  $\text{DBO}_5/\text{Ha-día}$  para el predimensionamiento de lagunas facultativas.

Caicedo y Vargas [6] indican los siguientes criterios para el diseño de lagunas facultativas: tasa de aplicación = 100 a 120 Kg  $\text{DBO}_5/\text{Ha-día}$  profundidad = 2 a 2.5 metros.

Eye y Aldous [20] en un experimento sobre la tratabilidad de licores de curtientes vegetales agotados, mediante un sistema de lagunas aeróbicas-anaeróbicas, encontraron que sí es posible el tratamiento biológico de tales licores. La unidad aeróbica efectuó una remoción del 75% y 80% en DQO y DBO, respectivamente. La remoción total de DBO en el sistema fue del orden del 85% en promedio.

En relación con la contaminación que se puede ocasionar a las aguas subterráneas, se deben tener presentes las condiciones geológicas locales y cuando sea necesario, o cuando no se conozca el subsuelo, se debe impermeabilizar para evitar la contaminación de tales aguas.

#### 6.3.3.4 Clarificación secundaria

Los lodos producidos en el sistema de lodos activados, y en otros sistemas que no admiten sedimentación en el reactor, sedimentan en ésta unidad, sedimentador final; generalmente son cilíndricos con fondo cónico de 45° y un tiempo de retención que puede ser de 2 horas.

#### 6.3.4 Manejo y disposición de lodos

Los lodos obtenidos en el sistema de sedimentación, primaria en especial y secundaria, deberán estar libres de Cromo y Sulfuros, pero con un alto contenido de cal, característica que los hace aceptables en muchas áreas como fertilizador y acondicionador de suelos agrícolas.)

(Las cantidades de sólidos varía entre un 50% del gasto total tratado. Los procesos más empleados para el manejo de los sólidos son: 1) Los sistemas de deshidratación (espesadores, filtros prensa, máquinas deshidratadoras de banda continua) y 2) Lechos de secado. Cuando la humedad es del orden del 40 a 50%, los lodos se remueven al sitio de disposición.)

a) *Sistemas de deshidratación de lodos*

(1) *Espesadores.*- Los espesadores de lodos, similares a los tanques de sedimentación ya esquematizados, se pueden emplear para espesar más los lodos, hasta un 10% de sólidos, en un día. Sin embargo, aún después de espesados se dificulta su manejo y pueden requerir un tratamiento adicional, bien sea lechos de secado, filtros prensa, etc.)

Pruit [36] mezcló lodos de un clarificador-espesador con lodos de efluentes municipales en una proporción de 3:1 para continuar con deshidratación por filtración al vacío. La concentración de sólidos fué en promedio de un 5.5% y la tasa de filtración cercana a 12lb/hr-ft<sup>2</sup>, es decir, 60 Kg/hr-m<sup>2</sup>, usando cal y cloruro férrico como acondicionadores químicos.

(2) *Filtros a presión.*- Para este sistema, al igual que para otros sistemas de deshidratación mecánica, se requieren acondicionadores tales como cal, sulfato ferroso, cloruro férrico, polielectrolitos, etc. para que el lodo adquiera homogeneidad. El tamaño de los filtros depende del volumen esperado de lodos.)

Forster [23] en una planta piloto consistente en: 1) Tanque de mezclado de 190 ℓ; 2) Bomba para transferir lodos; 3) Tanque de alimentación; 4) Filtro a presión con 6 cámaras con 36 ft<sup>2</sup> (3.4 m<sup>2</sup>) de área de filtración y 2.25 ft<sup>3</sup> (0.028m<sup>3</sup>)

de capacidad para mantener la torta de lodos; 5) Un compresor de aire y 6) Motor para panel de control, obtuvo una concentración de lodos del orden de 2.4% a 5.0%. En operación a escala completa puede ser del orden de 6 a 10% o aún más.

(3) *Máquinas deshidratadoras de banda continua.*- Estas máquinas tienen un costo de capital relativamente bajo, son recomendables, según Winters [42], para curtidurías con más de 400 m<sup>3</sup>/día de efluentes. (Deshidratan hasta 20-30% el contenido de sólidos que, aunque no tan secos como con filtración a presión, son fácilmente manejables).

(b) *Lechos de secado*

Los lechos de secado son apropiados para las pequeñas y medianas curtidurías, pero no en localidades urbanas importantes debido a los requerimientos de terreno. Requieren bajos costos de capital, pero mano de obra intensiva porque el material seco es removido, generalmente, en forma manual.

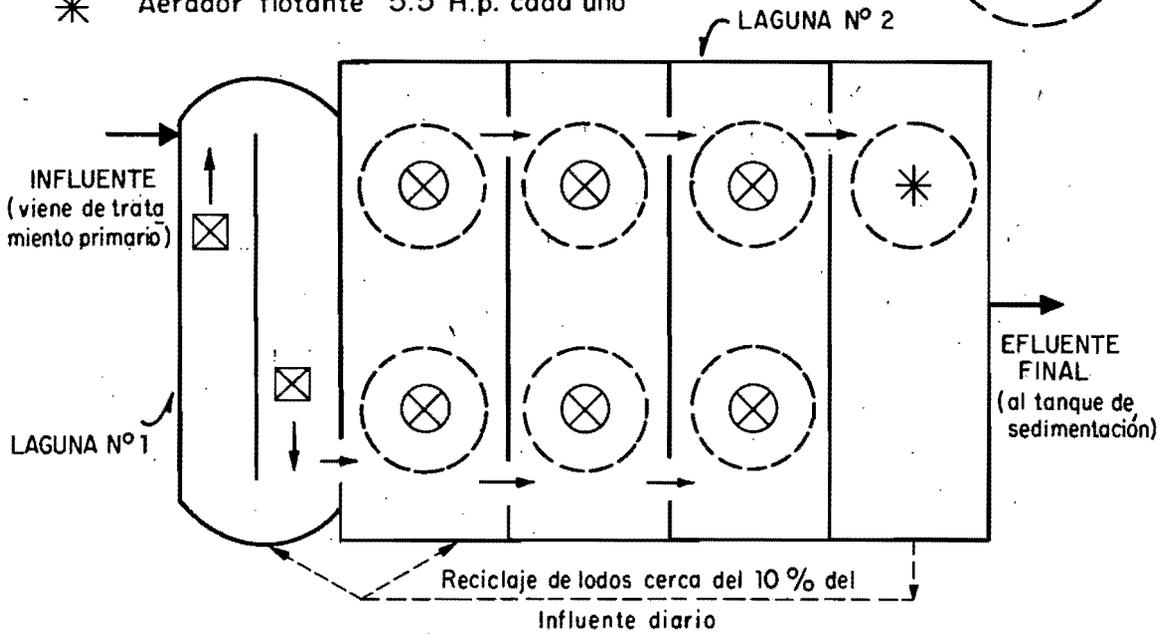
(Los lodos pueden ser paleados cuando el contenido de sólidos sea cercano al 25 o 30%, punto en el cual la "torta" puede ser removida a un "tiradero" o usada en agricultura. Los olores se pueden minimizar rociando la superficie con cal hidratada)

La capa de arena que se remueve conjuntamente con los lodos se debe restituir.

LEYENDA :

- ⊗ Aeradores de superficie fijos 5.5 H.p. cada uno
- ⊠ Turbo-oxidadores 5.5 H.p. cada uno
- \* Aerador flotante 5.5 H.p. cada uno

ZONA DE  
AERACION  
COMPLETA



Area total = 10 000 m<sup>2</sup> ; 7.5 m<sup>2</sup>/(m<sup>3</sup>/día) aproximadamente  
 $V_1 = 3\ 000\ m^3$  ;  $V_2 = 15\ 000\ m^3$  ;  $V_T = 18\ 000\ m^3$  ;  $t_r = 9\ días$   
 $Q = 2\ 000\ m^3/día$  ; profundidades :  $h_1 = 2.5\ m$  ,  $h_2 = 1.7\ m$

Fig 19 REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL FLUJO EN UNA LAGUNA AIREADA [42]

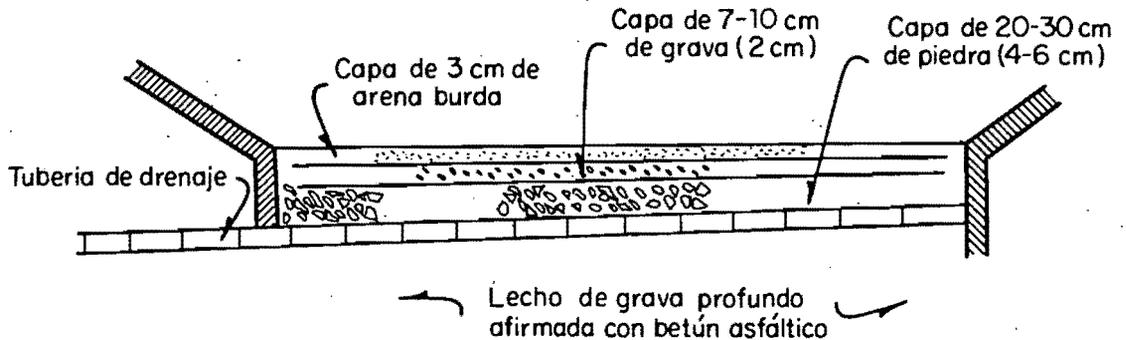


Fig 20 ESQUEMA TIPICO DE LA CONSTRUCCION DE UN LECHO DE SECADO DE LODOS [42]

Tabla 6.4 Eficiencias de algunos procesos de tratamiento de efluentes de curtidurías [4] y [25]

Proceso	Remoción (%)				Alcalinidad (como $\text{CaCO}_3$ )
	DBO	SS	Cromo	Sulfuros	
Cribado	5	5-10	0-5	0-5	
Homogenización	0	0	5-10	5-10	
Sedimentación	25-62	69-96	5-30	5-20	
Tratamiento Químico*	41-70	70-97	50-80	14-50	
Carbonatación	84	95			100
Lagunas	70	80	10-20	10-20	
Lodos activados	85-95	80-95	25-75	75-100	
Filtros biológicos	65-80	80-95	75	75-100	

\* Coagulación-floculación

4

Los lechos de secado de lodos se construyen empleando capas de medio filtrante (arena y gravilla) con tuberías de drenaje agrícola en la base para coleccionar el líquido efluente, el cual puede ser recirculado al tanque de homogenización o a otra unidad de tratamiento. La Figura 20 muestra un corte seccional de un lecho de secado de lodos típico.

Los períodos de secado pueden variar entre 2 y 4 semanas dependiendo de las condiciones locales y del grado de acondicionamiento químico recibido.

#### ( 6.3.5 Eficiencia del tratamiento

La Tabla 6.4 contiene una relación de los tratamientos usualmente implementados por las curtidurías, y su eficiencia correspondiente.

( Las eficiencias de los procesos de tratamiento de la Tabla 6.4 están referidas a un tren de tratamiento que no incluye el tratamiento separado de los licores que contienen cromo y sulfuros respectivamente. Es de esperar que con el tratamiento separado de esos licores, o mediante el reciclaje y reuso de las corrientes que los contienen, los valores de eficiencia registrados hasta el momento, sufran cambios porque se sabe de la naturaleza tóxica del sulfuro y el cromo. )  
De todas maneras al discutir cada unidad de tratamiento se esbozaron algunos resultados de investigaciones que dan una muy buena idea de su aplicabilidad y eficiencia.

## CAPITULO VII

### DISCUSION

Debido a que el área objeto de este trabajo es extensa y a las limitaciones para su realización, tales como extensión, tiempo y, entre otras, la imposibilidad de realizar visitas de campo a algunas de las curtidurías mexicanas, no obstante, en este último limitante, haber solicitado colaboración a la Cámara Nacional de la Industria de Curtiduría, solicitud que constituye el Anexo D y que hasta la fecha no ha sido respondida, sólo un número muy limitado de posibilidades, para mejorar la imagen ambiental de la industria de curtiduría, son presentadas.

La industria de curtiduría ha sido señalada desde tiempos remotos como industria contaminante debido a la gran cantidad de desechos que produce, sólidos y líquidos. Sin embargo, se debe reconocer que dada la naturaleza carnívora de la mayoría de la sociedad y la ausencia de industrias alternas para disponer de, o consumir, las pieles, necesariamente generadas como un subproducto del consumo de la carne, la industria curtidora desarrolla una función socialmente deseable ya que presenta una salida económica para esos materiales. De todas maneras, si las pieles no son procesadas en las curtidurías, se puede presentar un problema ambiental

severo porque ese material podría entrar en putrefacción en los rastros, distribuidoras de carne, etc., localizados dispersamente, mientras que la industria de curtiduría hace descargas concentradamente.

De una u otra forma, el sector de la industria de curtiduría presenta problemas ambientales que, en lo concerniente a residuos líquidos, se tratan con cierta brevedad en este trabajo y, del cual, se pueden establecer, en forma subjetiva, algunas conclusiones y recomendaciones.

#### 7.1 Conclusiones

- No existe uniformidad ni en los procesos de curtimiento, ni en el volumen y características de los efluentes, ni en la disponibilidad de equipo e instalaciones, ni en las condiciones ambientales, razón por la cual los puntos de vista de las autoridades y consultores son en muchos casos divergentes.
  
- Debido a las variaciones en la tecnología y metodología de curtimiento utilizadas, el consumo de agua en las operaciones de curtiduría es bastante variable, pues puede variar desde menos de 20 l/Kg de piel hasta más de 100 l/Kg de piel, y en consecuencia los efluentes varían ampliamente en concentración de contaminantes.
  
- Los recipientes modernos para procesar pieles, como las

unidades de acero y fibra de vidrio (algunas veces inclinados, como los grandes procesadores de concreto), usualmente permiten más bajos niveles en consumo de agua, pero conducen a un incremento de la concentración de contaminantes. Con las unidades tradicionales (generalmente bateas de madera) ocurre lo contrario.

- Las operaciones denominadas "de-ribera", es decir, las que anteceden a la operación de curtimiento, son las responsables del mayor consumo de agua (70 a 90% del total) y mayor aporte de sólidos suspendidos (cerca del 95%) y carga orgánica como  $DBO_5$  (cerca del 80%).
  
- El contenido de cromo y sulfuros en los efluentes, conjuntamente con la alta carga orgánica (como  $DBO$ ) empobrecen la imagen ambiental de las curtidurías. Los curtientes vegetales, no obstante ser naturales, se han estigmatizado por su posibilidad de formar precipitados oscuros cuando hacen contacto con metales y por su resistencia a la acción biológica.
  
- La reducción del consumo de agua no siempre ocasionan beneficios económicos, a no ser que se combine con otras medidas. La sola disminución del consumo de agua, si bien disminuye los costos de capital del sistema de tratamiento, aumenta la concentración de contaminantes.

- La disminución del consumo de agua con la introducción de medidas alternas (disminución de químicos, reciclaje, tratamiento de corrientes efluentes específicas) se traduce en mejoramiento ambiental y beneficios económicos.
- Los procesos de reciclaje, probados en la práctica, pueden reducir significativamente los niveles de cromo y sulfuros en los efluentes y, además, producir ventajas económicas por el ahorro de químicos.
- La introducción del reciclaje extensivo de agua puede, sin embargo, no ser viable en curtidurías existentes, pero en las de nueva creación debe ser considerado seriamente. El reciclaje de cromo es viable si existe una buena dirección y control.
- Se pueden obtener buenos estándares ambientales, de las descargas, combinando procesos ambientalmente mejores, con la remoción de materiales específicos, principalmente cromo y sulfuros.
- Niveles de descarga efluente aceptables se pueden obtener mediante métodos físico-químicos relativamente simples, estándar y de bajo costo. Se pueden lograr remociones del orden del 95% en sólidos suspendidos y 70% en DBO<sub>5</sub>.

- Aunque la instalación de sistemas de tratamiento secundario, biológico, parece improbable en algunos países en desarrollo, las "zanjas de oxidación" han sido presentadas como una buena alternativa cuando el tratamiento fisicoquímico no alcance los niveles exigidos en una legislación específica.
  
- Puesto que tanto las instalaciones como los equipos varían de una curtiduría a otra, lo mismo que la capacidad de producción unitaria y el producto final, no es factible hablar de un proceso tecnológico de curtimiento básico, es decir, universal.
  
- El sistema de tratamiento a ser implementado en una curtiduría esta gobernado por el tamaño de ésta, el producto final, el volumen y características del efluente, la localización (áreas urbanas o rurales) y las características del medio receptor. En resumen, no hay parámetros definitivos disponibles para guiar la elección de un sistema de tratamiento, esto solamente es posible mediante análisis "in situ" de las circunstancias locales.

## 7.2 Recomendaciones

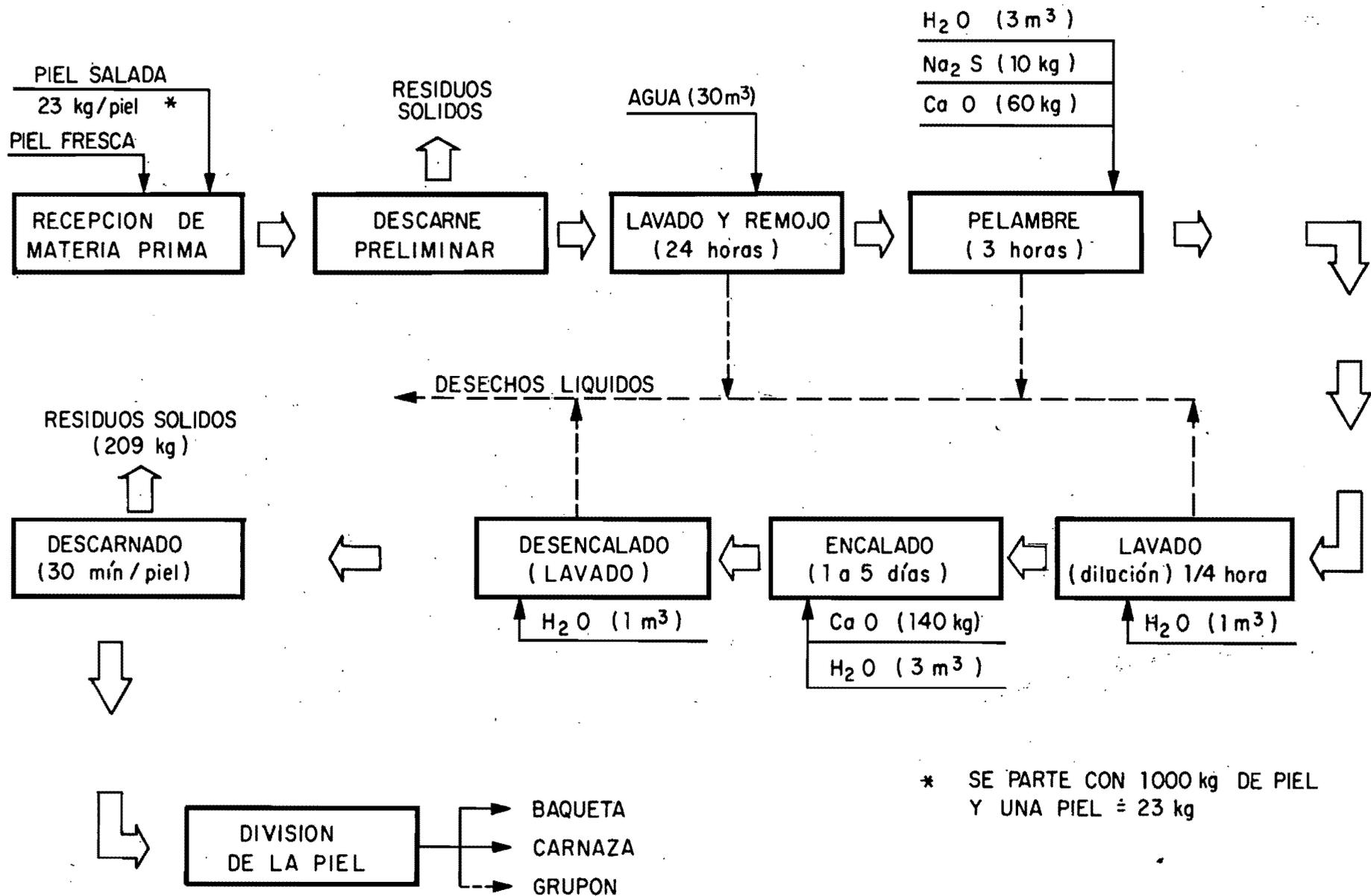
- Que la industria de curtiduría, de acuerdo con sus necesidades y posibilidades, realice estudios que le permitan decidir acerca de la implantación de medidas de mejoramiento ambiental: reducción de consumo de agua,

reciclaje de corrientes específicas, etc.

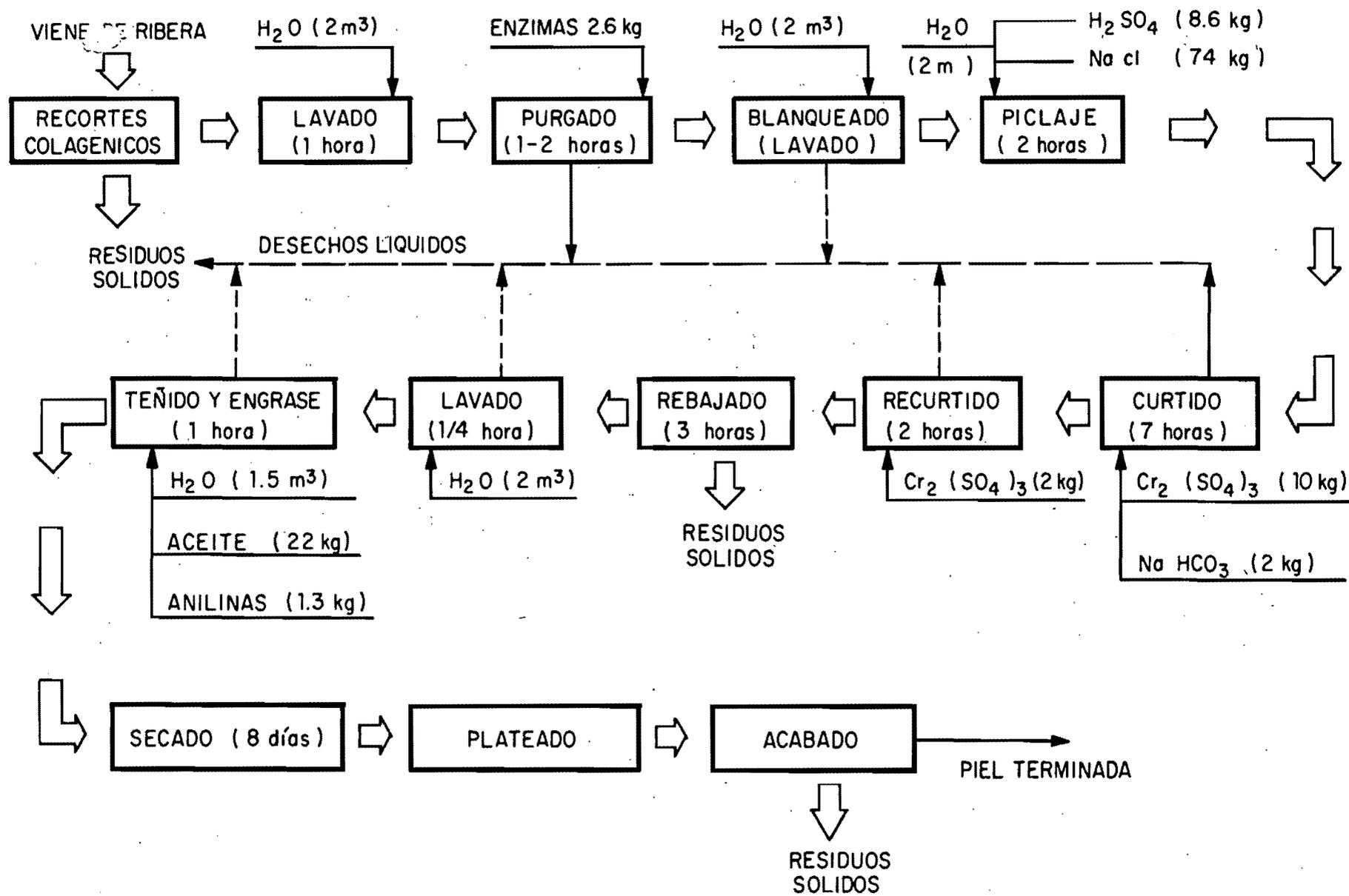
- Establecer escalas para la industria de curtiduría, es decir, clasificarlas en pequeñas, medianas y grandes industrias, de acuerdo con la cantidad de pieles procesadas por día y/o el volumen efluente, para ensayar sistemas de tratamiento generales a nivel piloto, bien sea en las propias industrias o en Universidades. De esta manera se podrían estandarizar los equipos disponibles según el tamaño de la industria.
- Que se establezcan convenios de apoyo mutuo entre la Universidad y la Cámara Nacional de la Industria de Curtiduría, para sacar adelante proyectos de investigación del sector que beneficien a las dos partes. A la industria le puede reportar beneficios económicos (reciclaje de corrientes específicas, recuperación de químicos, ahorro de químicos, etc) y la posibilidad de instalar sistemas de tratamiento adecuados y sin sobredimensionamiento alguno, entre otros aspectos; la Universidad, tendría acceso al conocimiento de la problemática ambiental de este sector industrial, utilizaría la experiencia en el proceso de enseñanza-aprendizaje y, en consecuencia, entregaría a la sociedad profesionales capaces de plantear soluciones al problema de los residuos líquidos de curtidurías.

## A n e x o A

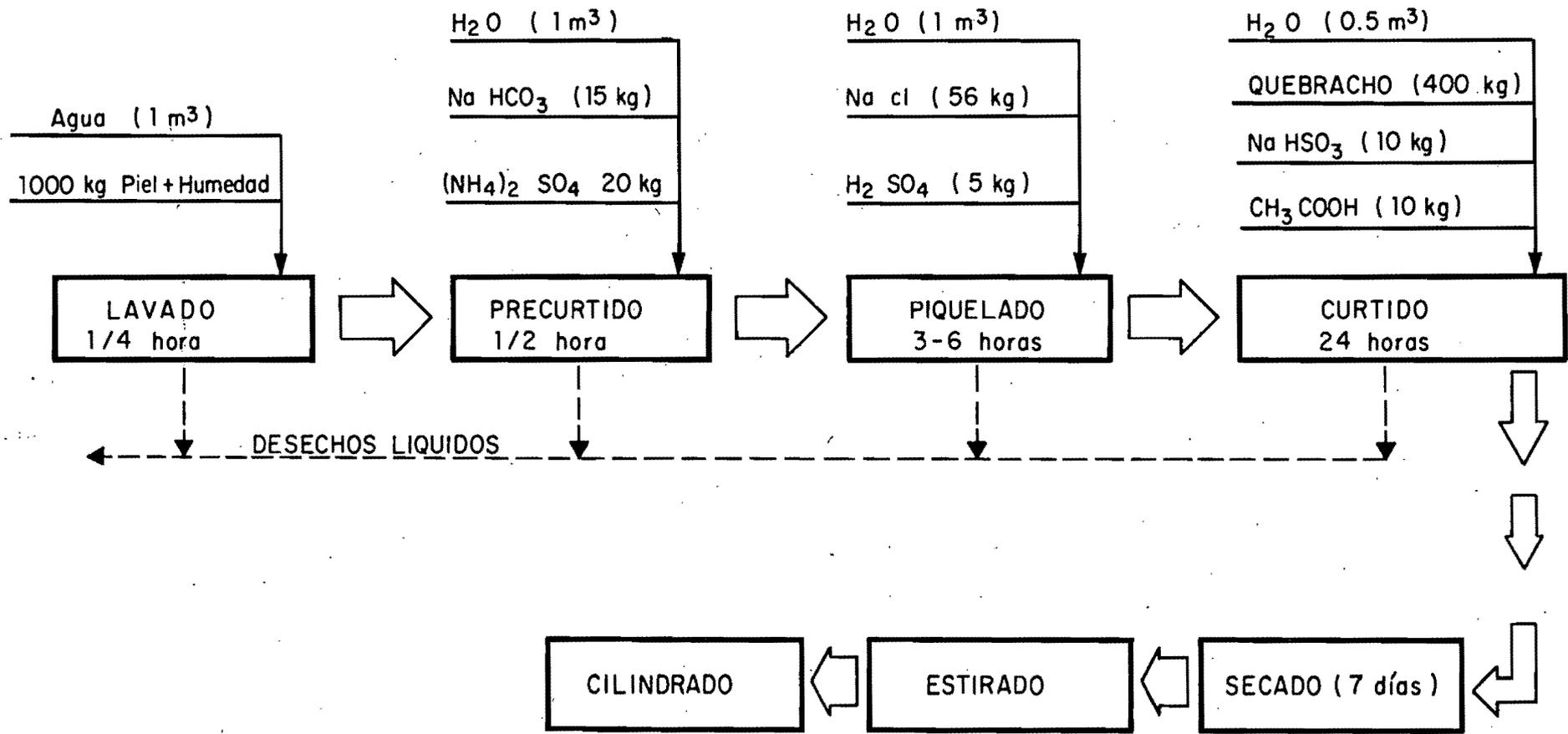
Procesos de Curtimiento Vegetal y al cromo típicos y cantidades de agua y químicos empleados por cada 1000 Kg de pieles saladas [6]



PROCESO DE PRODUCCION SECCION RIBERA



PROCESO DE PRODUCCION - BAQUETA  
SECCION - CURTIDO



PROCESO DE PRODUCCION - GRUPON  
SECCION CURTIDO

## A n e x o B

Características de los efluentes de procesos de curtimiento típicos, con tecnología semitradicional [42]

Anexo B. Efluente de un proceso de curtiembre típico, semitra-dicional

Parámetro	Concentración típica posible (mg/l)		Carga contaminante. Material crudo, peso ya salado (Kg/ton)		
	Curtiente		Curtiente		
	Cromo	Vegetal	Cromo	Vegetal	Rango
pH		10			
Alcalinidad (eq/ton)			750		
Sólidos totales		15000	675		350-1250
Cal total		8000	375		250-450
Sólidos suspendidos	3300	1700	150	75	70-200
Cal en los Sólidos Suspendidos	1300	600	60	25	25-60
Sólidos sedimentables (2 hr)			6	3	1.5-7.5
DBO <sub>5</sub>	1300	1900	60	85	40-100
DQO	3500	4500		175	120-280
Sulfuro		160		7	
Nitrógeno total		220		10	
Nitrógeno Amoniacal		65		3	
Cromo (Cr)	100	0	4.5	0	
Cloruro (Cl <sup>-</sup> )		3500		160	
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )		900		40	
Fósforo		2		0.07	
Extractables en eter		400			

Tomado de la referencia [42]. Se asumió un consumo de agua de 45 l/Kg.

## A n e x o C

Esboso del proceso de Curtimiento Típico - "Tecnología semitradicional".- para la fibra superior del cuero [42]

## ANEXO C

Esboso del procedimiento de curtimiento típico- "Tecnología Semitradicional". Pieles secadas por proceso africano corregido para la fibra superior del cuero

PROCESO	ENTRADAS/CONTROLES	DURACION
<p><i>Remojo</i> (rehidratación)</p> <p><i>Peso</i></p>	<p>Cálculo del peso estimado de la piel remojada para tomarlo como base en el proceso de encajado (el peso de la piel remojada puede ser igual a 2.9 veces el peso en seco)</p>	
<p><i>Remojo</i></p>	<p>En un tanque con cambio de agua.-</p> <p>El agua utilizada puede ser más del 30% del peso esperado de la piel húmeda (el número de cambios de agua y la duración del remojo dependen de las condiciones de curado de la piel y de la temperatura ambiente).</p> <p>El agua total utilizada puede exceder 1000%.</p> <p>Se pueden necesitar bactericidas</p>	<p>2 días</p>
<p><i>Transporte a tambor de lavado y enjuague</i></p>	<p>De acuerdo con el estado de la piel</p>	<p>3 horas</p>

ANEXO C (continuación)

PROCESO	ENTRADAS/CONTROLES	DURACION
<i>Descarnación en verde</i>	En máquina (primero puede necesitarse el corte de las orillas)	
<i>Encalado en tambor</i>	200% de agua 4% de cal hidratada 0.5% de Glucosa 1.5% de sulfuro de sodio	
<i>Tamboreo</i>		1 hora
<i>Adición</i>	2.0% de sulfuro de sodio	
<i>Tamboreo</i>	En intervalos para balance	24 horas
<i>Transporte</i>		
<i>Descarnación</i>	En máquina descarnadora	
<i>Redondeo, desvaste y pesada</i>	El peso setoma como base para el desencalado y el curtimiento	
<i>Desencalado y curtimiento</i>	<i>Lavado en tambor</i> Correr agua por	15 minutos
<i>Drenar</i>		
<i>Desencalado</i>	70% de agua a 25°C. 2% de bisulfito de sodio	
<i>Tamboreo</i>	(Ensayo de la fenolftaleína)	15 minutos

ANEXO C (continuación)

PROCESO	ENTRADAS/CONTROLES	DURACION
Macerado Tamboreo	0.3% de solución pancreatica (prueba del baño pancreatico)	depende de la sustancia
Drenar Pickle	70% de agua a 25°C 6% de sal 1.2% de ácido sulfúrico	
Tamboreo Adición	0.5% de ácido fórmico	1 hora
Tamboreo Adición	12% de cromo autobasificador	0.5 horas
Tamboreo		6a8 horas
TENDER DE UN DIA PARA OTRO		
Transporte Apilado Ecurrida	Pieles en estado "WET BLUE"	48 horas

ANEXO C (continuación)

División  
Acepillado  
Pesada

(separación de flor y carnaza)

Tomar este peso como base para los procesos  
posteriores

Recurtimiento  
y "Pintado"

Lavado en  
tambor

300% de agua a 30°C por 2 veces.

15 minutos

Neutralizado

100% de agua a 35°C  
1% de formiato de calcio

Tamboreo  
Adición  
Tamboreo

0.25% de bicarbonato de sodio

30 minutos

15 minutos

Lavado

300% de agua a 50°C por 2 veces  
1% de colorante

Tamboreo  
Adición

3% de colorante sintético  
1% de aceite sulfitado

15 minutos

Tamboreo  
Adición  
Tamboreo  
Adición  
Tamboreo

4% de extracto de mimosa

2% de resinas

15 minutos

30 minutos

ANEXO C (continuación)

<i>Licor graso</i>	100% de agua a 55°C 3% de aceite de hígado de bacalao liviano, sulfatado 1% de aceite de hígado de bacalao crudo 2% de relleno (soya u otra harina)	
<i>Tamboreo</i>		45 minutos
<i>Adición</i>	0.5% aceite catiónico	
<i>Tamboreo</i>		15 minutos
<i>Enjuague</i>	(blanqueo con agua)	
<i>Transporte</i>		
<i>Escurrida</i>	En máquina (de rodillos)	
<i>Asentado</i>	En máquina	
<i>Pasta de secado</i>	Sobre láminas de vidrio	
<i>Acondicionamiento manual/estacado</i>	En máquina	
<i>Postes de secado</i>		
<i>Clasificación y selección</i>		

Pieles en estado de "Corteza"

ANEXO C (continuación)

REQUERIMIENTOS PARA EL ACABADO TÍPICAMENTE

PROCESO

<i>Planchado</i>	Prensa hidráulica
<i>Pulimentado</i>	Con máquina
<i>Desempolvado</i>	Con máquina
<i>Impregnado</i>	Con "spray" o almohadilla (escobilla)
<i>Planchado</i>	Prensa hidráulica
<i>Repulido</i>	Con máquina
<i>Desempolvar</i>	Con máquina
<i>Pigmentado</i>	Manual con almohadilla o con máquina
<i>Pigmentado</i>	Manual o auto "spray" (autorociado)
<i>Planchado/ Grabado</i>	Prensa hidráulica
<i>Acabado</i>	Manual o auto "spray"
<i>Medición</i>	Con máquina
<i>Calificación/ Selección</i>	Manual

CUERO SUPERIOR ACABADO PARA CALZADO, etc.

ANEXO D

Carta de solicitud de apoyo a la Cámara Nacional de la  
Industria de Curtiduría.

SECCION DE INGENIERIA AMBIENTAL

SR. ING. ARTURO GUERRA R.  
Director General  
Cámara Nacional de la Industria de Curtiduría  
Tehuantepec 255 1er. Piso  
06760 México, D.F.

Nos complace presentar al Sr. Ing. Jorge Humberto Sierra Carmona, de Nacionalidad Colombiana, quien cursa estudios de maestría en Ingeniería Sanitaria y Ambiental en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la UNAM

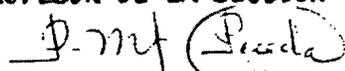
El Ing. Sierra tiene interés en desarrollar su trabajo de grado sobre los desechos líquidos de la industria de la curtiduría. Es por ello, que nos permitimos solicitar su apoyo a fin de que pueda tener acceso a algunas industrias específicas. En especial nos gustaría que pudiera visitar instalaciones que tengan planta de tratamiento y alguna que no la tenga. De ser posible, y si no hubiere algún inconveniente nos interesaría poder realizar algunos estudios de caracterización de las aguas residuales de alguna que tuviera interés

También para tener un panorama más amplio de la importancia de este sector industrial a nivel nacional, le solicitamos información disponible sobre: ubicación de las industrias, capacidades de producción, procesos de producción y cualquier información complementaria que considerase de utilidad para el estudio

Por supuesto toda la información se considerará con carácter de confidencial

Queremos agradecer de antemano las facilidades y atenciones que le brinden al Ing. Sierra y deseamos establecer una mayor interacción entre nuestros alumnos y ese importante sector industrial.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Cd. Universitaria, 23 de mayo de 1985  
PROFESOR DE LA SECCION

  
DR. PEDRO MARTINEZ PERAZA

e.c.p. Dr. Rolando Springall, Jefe de la DEEFI-UNAM. Presente.

e.c.p. M en C. Vicente Fuentes Gea, Coordinador de la Sección de Ingeniería Ambiental, DEEFI-UNAM. Presente.

## R E F E R E N C I A S

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *Manual de aguas para usos industriales*. México, Limusa, 1982. 457 p.
2. BARKLEY, William A. et al. *Chemical treatment of spent vegetable tan liquor*. Proceedings of the 25 th Industrial Waste Conference of the Purdue University U.S.A., 1970. Parte uno. pp 69-81
3. BAYLEY et al. *The influence of trivalent chromium on the Biological treatment of domestic sewage*. Water Pollution Control Federation. 100, 1972
4. BRAILE, P.M. *Manual de tratamento de aguas residuarias industriais*. Sao Paulo, CETESB, 1979. XXII, 764 p.
5. BROITMAN K, Bernardo. *Evaluación y control de la contaminación ambiental producida por la industria de la curtiduría*. Tesis Ing. Qco. México, UNAM. Fac. Ing. 1972. 79 p.
6. CAICEDO P., Edgar y Vargas B., Carlos. *Control de contaminación de curtiembres de Villapinzón, aproximaciones a una solución integral*. Trabajo presentado en el 25° Congreso de la Asociación Colombiana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cali, 1982
7. CAMARA NACIONAL DE LA CURTIDURIA. *Diagnóstico del Sector de la industria curtidora*. México, 1984.
8. CORNELIUS S., Angela Margot et al. *Reciclo dos banhos de caleiro e oxidacao dos sulfetos contidos nos efluentes de cortumes*. Trabajo presentado en el XII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitaria e Ambiental. Camboriú, Nov. 20 a 25 de 1983
9. CORNELIUS S., Angela Margot et al. *Recuperacao de cromo em efluentes de cortumes*. Trabajo presentado en el XII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitaria e Ambiental. Camboriú, Nov. 20 a 25 de 1983
10. CURTIEMBRES DE ITAGUI S.A. *Estudio de contaminación ambiental en la empresa Curtiembres de Itaguá, S.A. Colombia (Medellín)*. 1981
11. DELGADO, G., José L., Ben G., José J. y Delgado G., Pedro. *Monografía sectorial de la industria de la curtiduría*. Tesis Lic. Admón. de Emp. y Lic. Ing. Ind. México, Universidad Iberoamericana. Fac. Admón. de Emp. y Fac. Ing. 1979

12. DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO DE PLANEACION DE ANTIOQUIA  
*Estudio sobre las industrias de curtiembres y sus incidencias en el desarrollo urbano.* Colombia (Medellín). 1979
13. DORIA, Alir. *Aspectos gerais do tratamento de residuos de cortume.* Ingeniería Sanitaria. 15 (3): 213-228, 1962
14. ECKENFELDER, W. Wesley, Jr. *Water Quality engineering for practicing engineers.* New York, Barnes y Noble
15. EMERSON, Dwight B., Nemerow, Nelson L. *High-solids, biological aeration of unneutralized, unsettled tanney wastes.* Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference of the Puerdue University. U.S.A, 1969. Parte dos, pp 867-879
16. E.P.A. *Development document for effluent limitations guidelines and standars, leather tanning and finishing point source category.* July, 1979
17. E.P.A. *Monitoring for wastewater industrial.* 1977
18. E.P.A. *Industrial waste study of the leather tanning and finishing industry, report (Draft) by stanley consultants, Inc., Muscatine, IOWA (september, 1971), 107 p.*
19. EYE, J. David y Liu. Lawrence. *Clarification of the lime bearing wastes from a sole leather tannery.* Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference of the Purdue University. U.S.A. 1969. Parte uno, pp 349-364
20. EYE, J. Davidy Aldous, John G. *Anaerobic-Aerobic treatment of spent vegetable tan liquors from a sole leather tannery.* Proceedings of the 23rd Industrial Waste Conference of the Purdue University. U.S.A. 1968. Parte uno, pp 126-139
21. EYE, J. David y Clement, D.P. *Oxidación of sulphides in tannery wastewater.* JALCA, 67: 256-267, 1972
22. FORESTI, Eugenio. *Estudos preliminares das caracteristicas e tratamento das águas residuárias de curtumes.* Tesis Mestre em Hidraulica e Saneamento, São Paulo, Universidad de Sao Paulo, Escola de Engenharia. 1972. IX, 121 p.

23. FORSTER, Hans W. *Dewatering of tannery sludge*. Proceedings of the 30th Industrial Waste Conference of the Purdue University. U.S.A. 1975 pp 1082-1084
24. GEHM, Harry W. y Bregman, Jacob I. (Editores). *Handbook of water resources and pollution control*. New York, Van Nostrand Reinhold Co. 1976. VIII, 840 p.
25. GLOYNA, Ernest F. *Apuntes del curso sobre desechos industriales y su manejo*. Depto. de Ingeniería Civil, Universidad de Texas. Austin, Tx. E.U.A. 1983
26. LIMON M., Juan G. y Méndez F., Eduardo X. *Evaluación de la contaminación de aguas producida por la industria de la curtiduría en Guadalajara y análisis de sus posibles soluciones*. Tesis Ing. Oco. Guadalajara, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Occidente. Esc. de Ccias. Ocas. 1975, 143 p.
27. LOPEZ Portillo y Ramos, Manuel (Compilador). *El medio ambiente en México: temas, problemas y alternativas*. México, Fondo de Cultura Económica, 1982. 429 p.
- ③ 28. LOPEZ B, Luis A., Sandoval B., Moises y Payan D., Oscar. *Contaminación de curtiembres*. Trabajo presentado al 25° Congreso de la Asociación Colombiana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Colombia (Cali), 1982
29. M. NAVON et al. *Experiencia Argentina sobre reuso de líquido de Curtiembre*. OPS/OMS, 1976
30. MOORE, Edward W. *Wastes from the tanning, fat processing and laundry soap industries*. In *Industrial wastes, their disposal and treatment by Willem Rudolfs* (Editor). New York, Book Division Reinhold Publishing Co. 1953. pp 141-167
31. NEMEROW, Nelson L. *Liquid waste of industry: theories, practices and treatment*. Massachusetts, Addison Wesley Publishing Co. 1971. XIII, 584 p.
32. NEMEROW, N.L. y Armstrong, R. *Prototype studies of combined treatment of wastes from 22 tanneries and two municipalities*. Proceedings of the 22th Industrial Waste Conference of the Purdue University U.S.A. 1967 parte uno. pp. 593-601

33. PARKER, Clinton E. *Biological treatment of spent vegetable tannins*. Proceedings of the 25th Industrial Waste Conference of the University, U.S.A. 1970. Parte dos, pp. 678-686
34. PARKER, R.R. *Disposal of tannery wastes*. Proceedings of the 22th Industrial Waste Conference of the Purdue University, 1967. Parte uno, pp. 36-43
35. PROYECTOS INTERAMERICANOS S.A. *Estudio sobre uso del agua, métodos y costos para el control de la contaminación del agua residual en la Industria de la Curtiduría*. México (SARH). 1976. XII, 180 p.
36. PRUITT, L. Lynn. *Pigskin tannery waste*. Proceedings of the Purdue University. U.S.A. 1969, parte uno pp. 263-272
37. RAMIREZ, Ernest R., Barber, L.K. y Clemens, O.A. *Physiochemical treatment of tannery wastewater by electrocoagulation*. Proceedings of the 32nd Industrial Waste Conference of the Purdue University. Michigan, Ann Harbor Science, 1979. pp 193-188
38. SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS (SARH). *Legislación relativa al agua y su contaminación*. México.
39. S.A.R.H. *Uso del agua y manejo del agua residual en la industria de la curtiduría*. México, Corporación creativa, S.A. 1976, 33p. (serie: usos del agua y manejo del agua residual en la Industria)
40. SOLODKIN E, Marco. *Importancia de la Industria de la Curtiduría en el desarrollo económico del estado de Guanajuato*. Tesis Econom. México, UNAM. Esc. Nal. de Econom. 1967
41. TANNERY Effluent. *Report to the members of the Effluent Commission of the IULCS*. Journal Society Leather Trades Chem. 1972 56: 40-71.
42. WINTERS, David (UNIDO Consultant). *Techno-Economic study on measures to mitigate the environmental impact of the leather industry, Particularly in developing Countries*. Austria (Innsbruck), April, 1984, IV, 157 p.