

AHORRO DE AGUA Y MATERIA PRIMA EN LOS PROCESOS DE PELAMBRE Y CURTIDO DEL CUERO MEDIANTE PRECIPITACIÓN Y RECIRCULACIÓN DE AGUAS

SAVING WATER AND RAW MATERIAL IN THE PROCESS OF UNHAIRING AND TANNED BY MEANS OF PRECIPITATION AND RECIRCULATION OF WATER

SANDRA AGUDELO A.

Ingeniera química. Grupo de Investigaciones Ambientales. Universidad Pontificia Bolivariana.

PAULA GUTIÉRREZ M.

Ingeniera química, Grupo de Investigaciones Ambientales. Universidad Pontificia Bolivariana. paula.gutierrez@upb.edu.co

Recibido para revisar 27 de Junio de 2006, aceptado 26 de Septiembre de 2006, versión final 11 de Mayo de 2007

RESUMEN: El principio del proceso de recuperación de cromo, consiste en precipitar el cromo contenido en el licor residual como hidróxido utilizando un álcali; este precipitado se separa por sedimentación y se disuelve nuevamente con ácido sulfúrico. De los resultados obtenidos, se observaron porcentajes de remoción superiores al 99%.

Con la recirculación directa de aguas de pelambre fue posible obtener ahorros de agua del 64% y ahorros en materia prima del 32 %, además, con una adecuada selección del tamizador es posible recircular el agua un número máximo de tres veces, sin afectar la calidad del producto final. Así mismo, se comprobó la viabilidad de la recirculación directa de aguas de curtido, con ahorros de materia prima del 17%.

Con medidas de este tipo, prácticas y fáciles de implementar, la industria del curtido del cuero podría disminuir considerablemente la contaminación, operar de una forma mas segura y con mayor eficiencia de producción.

PALABRAS CLAVE: Cuero, curtido, cromo, pelambre, pieles, producción mas limpia

ABSTRACT: The principle of the process of chromium recovery consists on precipitate the chromium content in the residual liquor as a hydroxide using an alkali; this precipitate is separated for sedimentation and it is dissolved again with sulfuric acid. From the obtained results, removal percentages are observed over the 99%.

With the direct recirculation of unhairing waters it is possible to obtain savings of water of 64% and savings in raw materials of 32%, also, with an appropriate selection of the sifter it is possible to recycle the water until a maximum of three times, without affecting the quality of the final product. Likewise, it was proven the viability of the direct recirculation of waters of tanning, with raw material savings of 17%.

With measures of this type, practical and easy of implementing, the tannery industry could considerably diminish the contamination, to operate in a more secure way and with more production efficiency.

KEY WORDS: Chromium, cleaner production, unhairing, hide, leather, tanned.

1. INTRODUCCIÓN

La industria del curtido de cuero ha sido considerada tradicionalmente como una industria contaminante y de gran impacto sobre el entorno. Con frecuencia, se excluye el hecho de que desarrolla un proceso en el que se aprovecha un subproducto altamente putrescible y de biodegradación lenta. [1]

Si bien es cierto que el curtido de cuero, supone la generación de grandes cantidades de materia orgánica y efluentes líquidos que arrastran compuestos que pueden alcanzar niveles tóxicos de concentración (caso del sulfuro, para el curtido mineral y los taninos para el curtido vegetal), no obstante, es posible controlar sus impactos y reducirlos a niveles tolerables, tomando las medidas y precauciones necesarias.

La adopción de las medidas que se presentan en este artículo, constituyen un punto de referencia para conducir a las empresas del sector curtiembre, hacia el mejoramiento de su imagen

ante la comunidad, el cumplimiento de la normativa ambiental que les aplica y direccionar el desarrollo de su actividad en forma ambientalmente sostenible.

Para el desarrollo del estudio propuesto, se contó con la participación de dos empresas piloto localizadas en el Área Metropolitana del Valle de Aburrá, en las cuales se desarrolló un análisis de Producción Mas Limpia (PML).

A continuación se presentan las oportunidades de PML evaluadas técnica y económicamente, cuyos resultados aplican al sector y permiten definir un nivel de reproducibilidad para empresas de características similares.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se incluyeron para el análisis de Producción Más Limpia las etapas que se realizan en húmedo, por centrarse el interés en el recurso agua. En términos generales, las etapas que componen un proceso de este tipo responden a la secuencia mostrada en la Figura 1. [2]

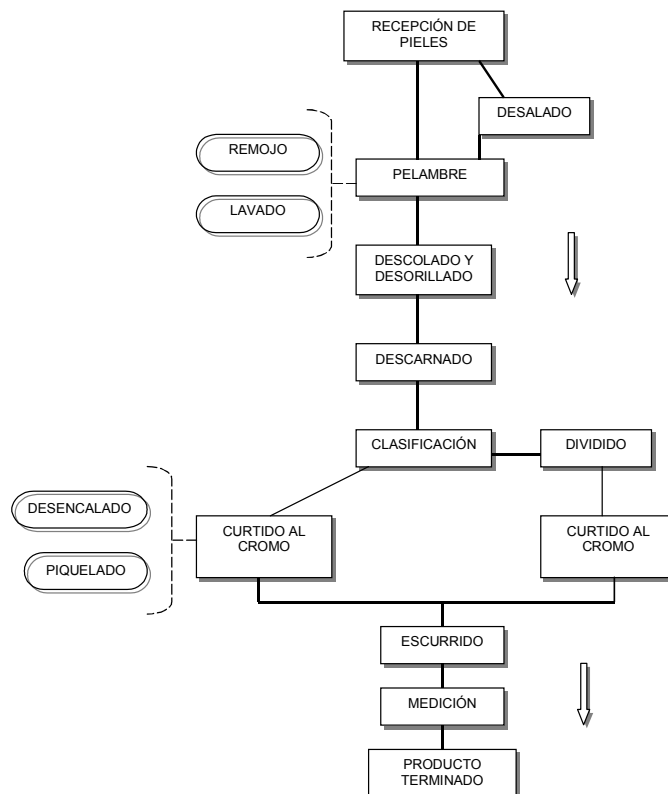


Figura 1. Diagrama de bloques para el proceso global de curtición
Figure 1. Block diagram for the global process of tanned

El consumo de agua en un proceso de curtiembre, tiene como objetivo la alimentación de los fulones durante el ciclo completo, el cual puede dividirse en dos grandes etapas: pelambre y curtido. La fuente de abastecimiento, es por lo general una quebrada, agua de pozo o en el medio local, directamente del río.

La priorización realizada con base en criterios ambientales, económicos y técnicos, calificó las etapas de pelambre y curtido como las de mayor relevancia, considerando la alta carga orgánica presente en los efluentes, así como la presencia de compuestos peligrosos específicos en cada caso: sulfuro presente en las aguas de pelambre y cromo en el curtido.

Las oportunidades de Producción Más Limpia propuestas a continuación, pretenden ofrecer un marco de referencia para el acercamiento de la industria hacia prácticas ambientalmente sostenibles, las cuales permitan la consecución no sólo de beneficios ambientales sino también económicos. En el primer caso, como consecuencia del menor consumo de agua y la disminución en la carga orgánica en los vertimientos; en el segundo, como resultado del ahorro en el costo de agua y materia prima que tiende a desperdiciarse (sulfuros y aditivos en el caso del pelambre, y sal de cromo en el caso del curtido).

Las oportunidades de Producción Más Limpia seleccionadas para el análisis fueron:

- Recuperación de cromo mediante precipitación química.
- Recirculación directa de aguas de pelambre.
- Recirculación directa de aguas de curtido.

2.1 Recuperación de cromo mediante precipitación

El principio del proceso de recuperación de cromo, consiste en precipitar el cromo contenido en el licor residual como hidróxido utilizando un álcali, posteriormente se separa el precipitado por sedimentación y se disuelve nuevamente con ácido sulfúrico.

Para la recuperación de sal de cromo mediante precipitación se realizó inicialmente un diseño de experimentos a escala de laboratorio, una vez determinadas las condiciones y las variables óptimas del diseño a escala experimental se procedió a la realización de los ensayos a escala piloto, los cuales fueron realizados en una empresa de curtiembres.

Con el fin de dar una mayor claridad, el análisis de factibilidad técnica se abordó de la siguiente manera:

- Diseño de experimentos y ensayos a escala de laboratorio
- Montaje a escala piloto
- Protocolo precipitación de cromo.
- Aplicación de cromo recuperado a pieles curtidas.
- Balance de masa de cromo.
- Dimensionamiento básico de una planta de recuperación de cromo

La Figura 2 muestra las variables independientes y las variables respuesta que deben ser tenidas en cuenta para el diseño de experimentos.

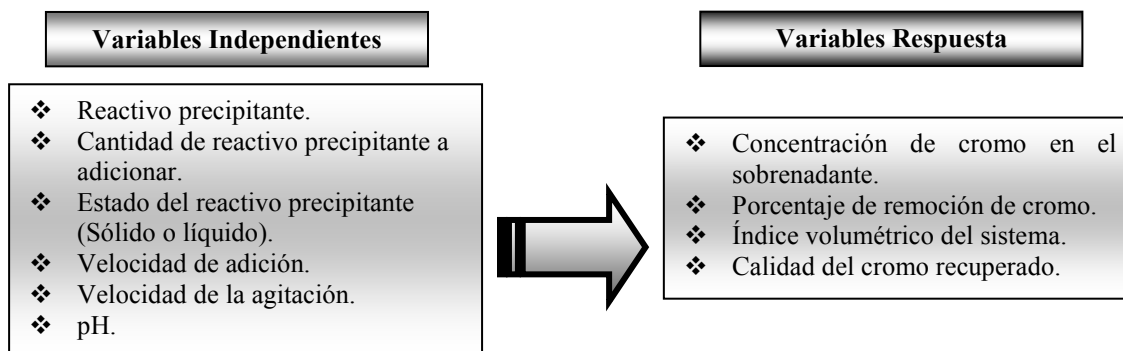


Figura 2. Variables independientes y variables respuesta para el diseño experimental

Figure 2. Variables for the experimental design

La calidad del cromo recuperado se determina realizando un control de calidad al licor obtenido, el cual incluye pruebas de densidad, basicidad y pH.

2.2 Recirculación directa de aguas de pelambre

A través del reuso de los baños de pelambre se busca reducir la carga contaminante ocasionada durante este proceso, debida a las altas concentraciones de sulfuro en los efluentes residuales, así mismo, la disminución del volumen de agua utilizado y el consumo de insumos químicos.

Para la recirculación directa de aguas de pelambre, se determinó básicamente el número de malla que permitía el mayor porcentaje de remoción de sólidos totales, suspendidos y por lo tanto de la DQO en el agua a reciclar.

Para esta opción no se realizó una evaluación técnica en cuanto al efecto de la recirculación sobre la calidad del producto final, considerando que investigaciones previas sobre el tema, han demostrado que no existen problemas asociados a esta actividad [3].

Para efectos de cálculo, se consideraron los reportes del Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS) en relación con el número de recirculaciones y ahorros en materia prima [3].

Para determinar la malla adecuada, se escogieron tres mallas de diferente número, malla 20, malla 40, malla 60. A estas mallas se les hizo pasar un litro de solución de agua de pelambre, y se observó cual de las mallas retenía mayor porcentaje de sólidos, lo cual se traduce en mayor porcentaje de remoción de sólidos totales y suspendidos, traduciéndose esto en remoción de DQO en el agua a reciclar.

2.3 Recirculación directa de aguas de curtido

El objetivo de la recuperación de estos baños es la recirculación de las aguas residuales de curtido. Estos son recuperados y reformulados a su composición química original, sin más tratamiento que una eliminación de sólidos y su almacenamiento para un reuso posterior. Con esta recuperación se consigue principalmente un ahorro de materia prima, en este caso sal de cromo, y además de ello se reduce el porcentaje de cromo en los vertimientos líquidos de la empresa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Recuperación de cromo mediante precipitación

Una vez se optimizan las variables a escala de laboratorio (definición de mejor precipitante), se procede a la realización del ensayo a escala industrial. Como ejemplo, la Tabla 1 presenta los resultados obtenidos con el estudio de caso realizado.

Tabla 1. Resultados de los ensayos de recuperación de cromo mediante precipitación
Table 1. Results of the tests of chromium recovery by means of precipitation

Agente Precipitante		Oxido de Magnesio (MgO)
Velocidad de agitación, rpm		150
Concentración de licor de cromo, ppm Cr ³⁺		3592
Concentración del sobrenadante, ppm Cr ³⁺		5,00
Índice volumétrico		10,46
% Remoción		99,86
Propiedades del licor de cromo recuperado	pH	2,90
	Densidad	1,30
	%Cr ₂ O ₃	4,56
	Basicidad	28,44

Con el licor de cromo obtenido mediante precipitación, se curtieron pieles en fulones de prueba. A escala experimental se ensayaron dos

formulaciones diferentes, las cuales se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Formulaciones licor virgen – licor residual para la aplicación en pieles vacunas

Table 2. Formulations virgen liquor – residual liquor for the application in bovine hide

	% Licor Virgen	% Licor Residual
Formulación 1	87	13
Formulación 2	70	30

La primera formulación se escogió considerando el porcentaje que se maneja actualmente con la recirculación directa de aguas de curtido en una de las empresas evaluadas, y la segunda, buscando un porcentaje mucho más alto de licor de cromo residual, con el fin de reincorporar al proceso la máxima cantidad de licor recuperado.

Para observar si la piel esta adecuadamente curtida, se realizó dos pruebas:

- **Temperatura de Gelatinización (TG):**

Consiste en cortar un pedazo de piel recién curtida y ponerla en agua caliente durante un periodo de cinco minutos, si la piel sufre algún cambio en el área significa que aún el colágeno presente en la piel no se ha estabilizado y le falta tiempo de volteo dentro del fulón. Las pieles que sufren cambio en el área se reincorporan nuevamente al proceso de curtiembre hasta que la prueba sea positiva.

- **Atravesamiento:**

Consiste en la aplicación de verde de bromocresol a la piel con un corte interno, si al adicionar el indicador se torna de color amarillo verdoso uniforme quiere decir que el cromo atravesó la piel y la piel se encuentra bien curtida, por lo tanto el proceso de curtiembre ya finalizó.

Las pieles curtidas en los fulones piloto cumplieron adecuadamente con estas pruebas. Posteriormente a las pieles se les realizó un

acabado Padua de color negro, así como el control de calidad respectivo, incluyendo pruebas como resistencia a la tracción, elongación, resistencia al desgaste y distensión. Los resultados fueron muy positivos, similares a los que se obtienen con pieles curtidas durante un proceso de curtiembre convencional.

Además de las pruebas físicas y de resistencia, como parte del control de calidad se verificó la apariencia de las pieles obtenidas con los ensayos. Para ello, expertos en curtiembre observaron las pieles, mostrando satisfacción con la calidad de la flor y su suavidad.

Las pieles curtidas con cada formulación pasaron las pruebas de control de calidad, por lo que se procedió a realizar una prueba a escala industrial, con la formulación 70% cromo Virgen, 30% cromo residual.

Los cueros curtidos durante la prueba pasaron las evaluaciones convencionales que se realizan durante un proceso típico de curtido con licor de cromo virgen, así como el control de calidad en la etapa del acabado. De este modo, se concluyó la viabilidad técnica del curtido a partir del licor de cromo residual, para la formulación propuesta.

Los equipos requeridos para un sistema de recuperación de cromo aplicable para una Curtiembre de mediano tamaño como la estudiada, la cual vierte en promedio mensual 358 m³ de agua residual con cromo, son los siguientes:

- Rejilla tamizadora.
- Sistema de tratamiento de grasas.
- Tanque de almacenamiento de licor de cromo residual.
- Bomba de transferencia de licor de cromo residual al reactor principal.
- Reactor principal.
- Tanque dosificador de oxido de magnesio.
- Tanque de regeneración de licor de cromo.
- Tanque dosificador de ácido sulfúrico.
- Tanque de almacenamiento de licor de cromo recuperado.
- Bomba de transferencia del licor de cromo recuperado al proceso.

Este sistema plantea la recuperación y reuso de cromo mediante precipitación. En la

Figura 3 se muestra el sistema de precipitación de cromo propuesto.

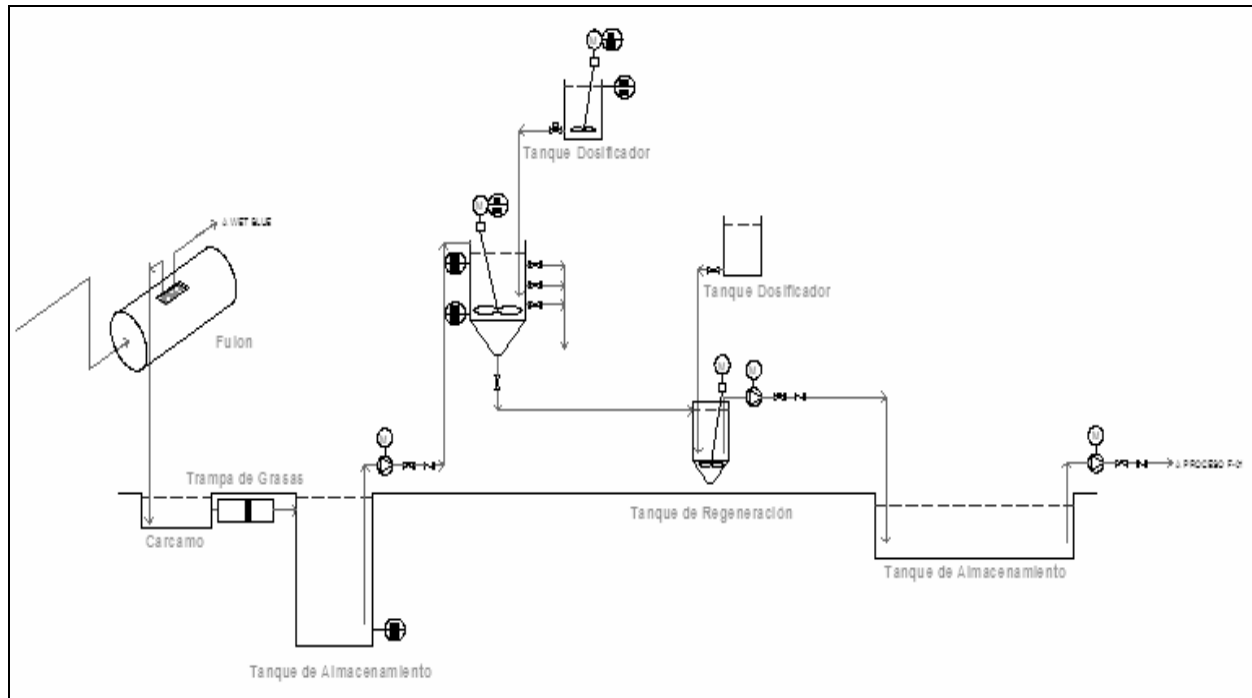


Figura 3. Sistema de recuperación de cromo mediante precipitación.
Figure 3. Recovery system of chromium by means of precipitation

3.2 Recirculación directa de aguas de pelambre

Se efectuaron análisis fisicoquímicos al agua tamizada, estos resultados corroboraron que la

malla número 60, es la malla en la que se observa mayor porcentaje de remoción en sólidos totales y en DQO, como se observa en la Figura 4.

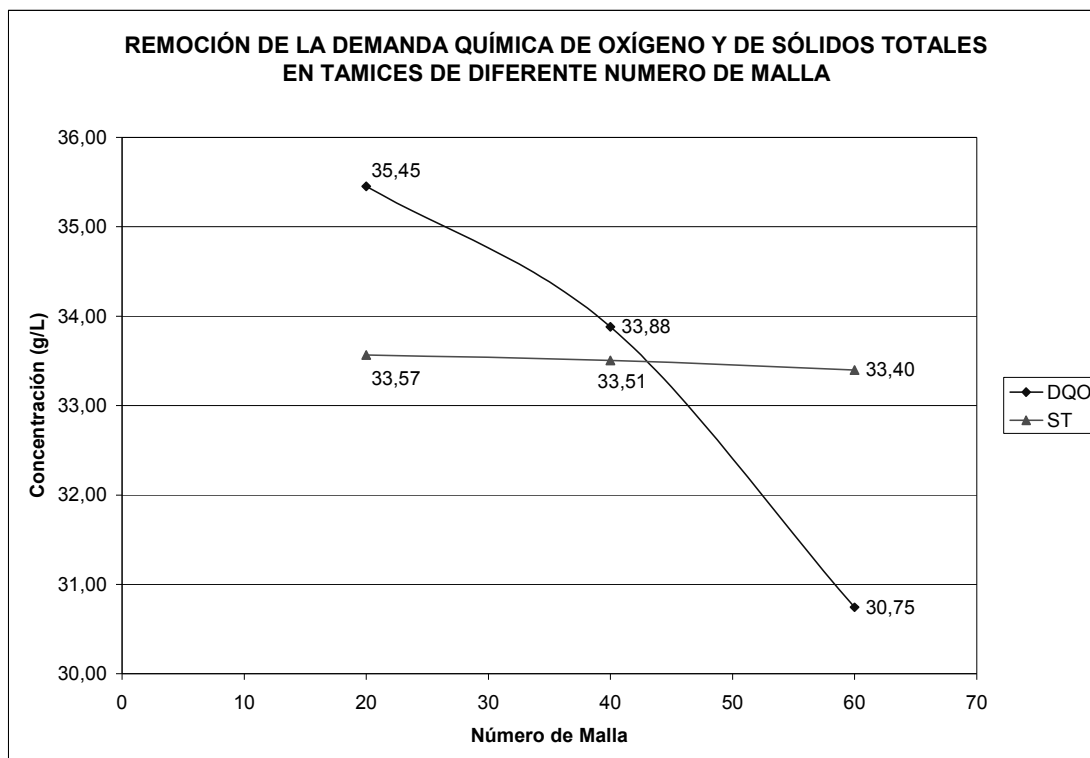


Figura 4. Resultados del tamizado con diferentes números de malla
Figure 4. Results of the sifted one with different numbers of mesh

La Tabla 3 presenta el porcentaje de ahorro promedio de insumos químicos y agua, que se

obtiene con la recirculación directa de aguas de pelambre.

Tabla 3. Porcentajes de ahorro en insumos químicos y agua obtenidos con la recirculación de efluentes de pelambre
Table 3. Percentage of saving in obtained chemical and water with the recirculation of effluents of unhairing

	Volumen de agua	Sulfuro de sodio	Cal	Soda cáustica	Tensoactivo
Promedio	64 %	32 %	32%	32%	32%

El efluente de un proceso normal de pelambre se presenta como un fango acuoso de color marrón, olor penetrante y temperatura por encima de la del ambiente, con un alto contenido de sólidos sedimentables, grasas, proteínas, alto DBO y sulfuro. La recuperación de estos baños comprende la separación de sólidos y su almacenamiento para su posterior reuso. Por ello es necesario tener presente algunas

consideraciones antes de decidir el tratamiento adecuado:

- a) El caudal de las descargas es intermitente (batch) y los periodos de descargas están en función de la producción, que es muy variable.
- b) El pelambre generalmente se realiza día de por medio, por ello se debe almacenar el baño

recuperado por un espacio de 24 a 48 horas antes de ser reusado.

c) Para el diseño del sistema de recuperación y reuso, se debe tener en cuenta las dimensiones de la planta industrial, ubicación, distribución y áreas de los procesos, maquinarias, áreas libres y de circulación, etc.

El sistema de recuperación propuesto está compuesto por dos tanques de almacenamiento, un hidrotamiz, para la remoción de los sólidos y un equipo de bombeo, como se puede observar en la Figura 5.

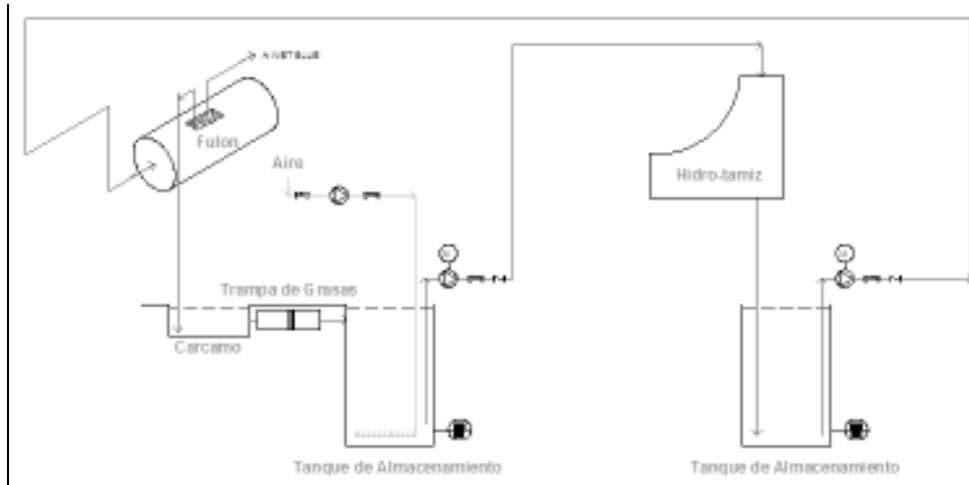


Figura 5. Sistema de recuperación y reuso de aguas de pelambre.

Figure 5. Recovery system and recirculation of unhairing waters.

La recolección de las aguas se realiza mediante canales provistos de rejas y compuertas que controlan los flujos.

3.3 Recirculación directa de aguas de curtido

Estudios realizados por el CEPIS demuestran la viabilidad técnica de la recirculación directa de aguas de curtido, es decir, la óptima calidad del producto final obtenido. Con la implementación de esta oportunidad se logran ahorros del 17% en cromo.

Este sistema plantea la recolección del baño, en el cual se diseñarían canales de concreto protegidos de la acción ácida del líquido para la recolección del baño de curtido.

Posteriormente, el agua residual es sometida a un tratamiento preliminar, donde se plantea un tanque de tamices de malla fina, en el cual se removerían los sólidos que pueden interferir en el reuso y también una trampa de grasas donde

se pretende remover el exceso de grasa que contiene el agua residual.

Una vez el agua es sometida al pretratamiento, se almacenaría en un tanque, el cual es protegido contra la acción ácida, posteriormente se bombea al fulón en donde se mide la concentración de cromo y se añade la cantidad necesaria de cromo en el baño de acuerdo a la receta del proceso.

4. CONCLUSIONES

4.1 Recuperación de licor de cromo

Con los reactivos precipitantes utilizados durante los ensayos (óxido de magnesio y cal), es posible lograr una remoción de cromo trivalente superior al 99% en las aguas residuales del proceso de curtido.

Se seleccionó el óxido de magnesio como precipitante, con el fin de no afectar la calidad del producto final, pues al reaccionar con las

aguas residuales, la cal forma sulfato de calcio, el cual ocasiona manchas e incrustaciones en la piel y por lo tanto, el deterioro de la calidad del producto final.

El licor de cromo recuperado cumplió con las propiedades exigidas por la empresa en términos de Basicidad, pH y concentración de Cr_2O_3 .

Se puede incorporar al proceso, licor de cromo recuperado hasta en un 30% sin afectar la calidad del cuero. Desde el punto de vista técnico no es necesaria la utilización de un filtro prensa, considerando que la precipitación con óxido de magnesio arroja lodos de excelente calidad, fácilmente separables durante la sedimentación.

Para la realización del análisis financiero se propusieron varios escenarios, los cuales se muestran a continuación:

1	Tratamiento de toda el agua residual de cromo cada 2,5 días sin filtro prensa
2	Tratamiento de toda el agua residual de cromo cada 2,5 días con filtro prensa
3	Tratamiento de toda el agua residual de cromo cada 1,5 días sin filtro prensa
4	Tratamiento de toda el agua residual de cromo cada 1,5 días con filtro prensa
5	Tratamiento de la mitad del agua residual de cromo cada 2,5 días sin filtro prensa
6	Tratamiento de la mitad del agua residual de cromo cada 2,5 días con filtro prensa

El escenario 1 fue propuesto pensando en tratar toda el agua residual de cromo generada por la empresa, con capacidades de equipos para recolectar y tratar el agua cada dos días y medio, al igual que el escenario 2 pero este posee un equipo adicional que es filtro prensa.

El escenario 3 trata todo el volumen de agua residual de cromo de la empresa pero con tiempos de operación mas cortos, es decir equipos mas pequeños que trabajan el doble que

los considerados en el escenario 1, al igual que el escenario 4 pero este posee un equipo adicional que es filtro prensa.

El escenario 5 solo trata el cincuenta por ciento del agua residual de cromo generada por la empresa, este escenario se evaluó pensando en que solo se trata el agua residual de cromo que contiene el cromo suficiente para reincorporar al proceso.

Para los diferentes casos analizados, los resultados son halagüeños y permiten establecer que es viable la incorporación de la tecnología de reuso del cromo en el sector curtiembres, ya que se obtienen resultados del VPN que fluctúa entre 41.4 millones de pesos y 261.9 millones de pesos, con TIR entre el 21.95% y el 66.66%, pudiendo ser mas alta si se tiene en cuenta que las inversiones para mejoramiento industrial tienen un incentivo tributario.

En cada uno de los casos evaluados, los resultados son satisfactorios y permiten establecer que es viable la incorporación de la tecnología de reuso del cromo en el sector curtiembres.

4.2 Recirculación de aguas de proceso

Con la recirculación directa de aguas de pelambre es posible obtener ahorros de agua del 64% y ahorros en materia prima como sulfuro de sodio, cal, soda cáustica y tensoactivo del 32 %, además, con una adecuada selección del sistema tamizador es posible recircular el agua de pelambre hasta un número máximo de tres veces, sin afectar la calidad del producto final.

Se analizó el límite de aceptabilidad obteniéndose que para el compuesto de mayor costo que es el sulfuro de sodio, el proyecto se viabiliza para cantidades mayores o iguales a 1155 kg por mes. Para el caso nuestro la cantidad que se demanda por mes es 3027 kg de sulfuro de sodio, con base en lo anterior y a la inversión inicial según el dimensionamiento de equipos se corrió el modelo y se obtuvo un Valor Presente Neto – VPN de \$355'202.035 y una TIR de 52.24% anual. Si bien es cierto, los

valores son altos, la explicación radica en que el monto de los insumos recuperados es apreciable.

Así mismo, se comprobó la viabilidad de la recirculación directa de aguas de curtido, con ahorros de materia prima del 17%.

El resultado muestra un VPN de \$271'759.823 y una TIR de 545.65%. Si bien es cierto, los valores son bien altos, la explicación radica en que el monto de las inversiones es muy baja comparada con los beneficios de reuso de las materias primas y costo evitado de aditivos.

Con base en los resultados obtenidos, se comprueban los beneficios técnicos, económicos y ambientales de las tecnologías evaluadas, de acuerdo con un enfoque preventivo en el sector curtiembres y su aplicabilidad a la realidad del medio local.

Adicional a las oportunidades planteadas, se recomiendan una serie de acciones que son de especial interés para la optimización de los procesos en las curtiembres y su acercamiento al modelo de Producción Más Limpia.

Desde el punto de vista técnico se recomienda:

- Prevenir que los sólidos se mezclen con el efluente.
- Reutilizar los residuos concentrados del pelambre.
- Mejorar la fijación de cromo en el baño de curtido.
- Realizar limpieza y mantenimiento diario de los cárcamos o canales por donde drenan los efluentes.
- Realizar una separación mecánica de la sal.
- Reducción general del consumo de agua.
- Estandarizar el proceso productivo y con este el consumo de agua y materias primas.

Con medidas de este tipo, prácticas fáciles de implementar, la industria de la curtición podría disminuir considerablemente la contaminación, operar de una forma mas segura, tanto con el medio ambiente como con sus trabajadores y con mayores eficiencias de producción.

Se ofrece entonces un panorama muy atractivo en términos económicos y ambientales tanto para

el sector como para la autoridad ambiental, y en forma directa para la comunidad. El desarrollo de la presente evaluación, ha permitido dar un paso muy significativo, de aquí en adelante el principal reto es la apropiación de un compromiso total.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue financiado por el Área Metropolitana del Valle de Aburrá, dentro de un proyecto de investigación encaminado a la evaluación técnica y económica de tecnologías para reuso de aguas de proceso en industrias de los sectores alimentos, textil, curtiembres y galvanoplastia, y realizado por la Universidad Pontificia Bolivariana sede Medellín.

REFERENCIAS

- [1] AREA METROPOLITANA Y UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA. Evaluación técnica y económica de tecnologías para reuso de aguas de proceso en industrias de los sectores alimentos, textil, curtiembres y galvanoplastia. Medellín, 2005.
- [2] ADZET A, Jose María. Tecnología del cuero, Barcelona: Ediciones Cicero, 1995.
- [3] GTZ, Informe Técnico sobre minimización de residuos en la industria de curtiembres. Publicaciones Cepis. Disponible: <http://www.cepis.org.pe/eswww/fulltext/gtz/info/mini/minianex.html#anex4>. [Citado 15 de marzo de 2004]
- [4] IDARRAGA I, Lina P; MACIAS v, Juan C; VILLA H, Jaime A. Estudio Técnico Económico de sistemas anticontaminantes para la industria de la curtición proceso de pelambre. Tesis para optar al título en ingeniería química. Medellín, Universidad Pontificia Bolivariana, 1991.
- [5] SEMINARIO TALLER, MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS. Informe técnico sobre minimización de residuos en una curtiembre. Agosto 1995.
- [6] ESPARZA, Eliana y GAMBOA, Nadia. Contaminación debida a la industria curtiembre. En: Revista de química. Perú. Vol. 15, N° 1 (Junio 2001); p.41-63.