



Producción limpia en la industria de curtiembre

EDICIÓN A CARGO DE

Ramón Méndez Pampín

Gladys Vidal Sáez

Karl E. Lorber

Fernando Márquez Romegialli

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Producción limpia en la industria de curtiembre

Edición a cargo de:

Ramón Méndez Pampín
Gladys Vidal Sáez
Karl E. Lorber
Fernando Márquez Romegialli

Producción limpia en la industria de curtiembre

2007

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Índice

Prefacio	7
La industria del curtido: estado actual y tendencias futuras <i>G. Vidal y R. Méndez</i>	9

ASPECTOS METODOLÓGICOS

Efluentes líquidos de curtidos: parámetros de caracterización y de operación de las unidades de depuración <i>A. Mosquera-Corral, J.L. Campos, G. Vidal y R. Méndez</i>	21
Análisis de curtientes vegetales comerciales mediante cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa con ionización de electrospray acoplada a espectrometría de masas y su determinación en aguas residuales <i>B. Zywicki, T. Reemtsma y M. Jekel</i>	43
Análisis de los flujos de materia en la industria de curtido <i>K.E. Lorber, C. Conrad, F. Márquez, M. Muñoz, C. Bornhardt, R. Méndez y B. Rivela</i>	63
Caracterización ambiental de una planta de curtidos <i>B. Rivela, C. Bornhardt, K.E. Lorber, G. Vidal y R. Méndez</i>	79

REUTILIZACIÓN, RECICLAJE Y SUSTITUCIÓN DE MATERIALES

Recuperación de reactivos de los efluentes de curtiembres: experiencias a nivel laboratorio y plantas piloto <i>A. Bezama y F. Márquez</i>	97
Evaluación de tratamientos primarios de los efluentes de pelambre y curtido para su posible reutilización <i>M. Muñoz y D. Hidalgo</i>	113
Estudios de reciclaje de los efluentes de pelambre y curtido de una curtiembre <i>M. Muñoz y D. Hidalgo</i>	127

TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Procesos biológicos aeróbicos

Tratamiento aerobio de efluentes de curtidurías: estado del arte <i>J.L. Campos, A. Mosquera-Corral y R. Méndez</i>	141
Evaluación de alternativas para la eliminación biológica de materia orgánica y nitrógeno en aguas residuales de curtiembres <i>P. Artiga, J.M. Garrido y R. Méndez</i>	163
Evolución de la toxicidad de un efluente proveniente del proceso de pelambre tratado mediante un sistema de lodos activados <i>G. Vidal, J. Nieto, K. Cooman, M. Fajardo y C. Bornhardt</i>	183

Procesos biológicos anaeróbicos

Tratamiento anaerobio de efluentes de curtidurías: Estado del arte <i>A. Mosquera-Corral, J.L. Campos y R. Méndez</i>	195
Eliminación de compuestos tánicos contenidos en aguas de curtiembre mediante digestión anaerobia <i>J. López-Fiuza, F. Omil y R. Méndez</i>	215
Tratamiento anaerobio-aerobio en reactores con biopelícula <i>M. Muñoz y P.M. Herrera</i>	235

Tratamientos avanzados

Eliminación de microcontaminantes polares orgánicos de azufre durante la depuración de aguas residuales de curtidurías en un biorreactor de membrana <i>T. Reemtsma, B. Zywicki, M. Stüber, A. Klöpfer y M. Jekel</i>	245
Aplicación de biorreactores secuenciales de membrana para el tratamiento de aguas de ribera <i>J. M. Martínez, A. Goltara y R. Méndez</i>	259
Tratamiento de aguas residuales de curtidurías mediante biorreactores de membranas <i>P. Artiga, J.M. Garrido y R. Méndez</i>	277
Tratamiento combinado oxidación avanzada-biológica de un efluente proveniente de la etapa de pelambre de una industria de curtiembre <i>G. Vidal, J. Nieto, H.D. Mansilla y C. Bornhardt</i>	297

TRATAMIENTO DE RESIDUOS SÓLIDOS

Tratamiento térmico de residuos sólidos de la industria de curtiembre: empleo de virutas de piel húmedas en la industria de fabricación de ladrillos <i>K. E. Lorber</i>	305
Tratamiento aerobio de residuos de curtiembre libres de cromo <i>K.E. Lorber y C. Conrad</i>	321

ACCIONES PARA LA REDUCCIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL

Gestión de residuos en la industria de curtido <i>K.E. Lorber</i>	341
Acciones para la reducción de impacto ambiental en la industria de curtiembre <i>B. Rivela, G. Feijoo y R. Méndez</i>	357
Gestión de productos y residuos peligrosos en la industria de curtidos <i>F. Márquez y A. Bezama</i>	383

PREFACIO

Los problemas que tiene en la actualidad la industria de curtiembre son muy variados, siendo imprescindible para su viabilidad no solo la optimización de los procesos y tecnologías de fabricación, sino también un adecuado control de sus impactos ambientales.

Las fuertes exigencias del mercado internacional, en cuanto a competitividad en la calidad de productos, precios y condiciones ambientales, han generados nuevos desafíos de sustentabilidad para este tipo de industrias. Esto obliga a que las empresas se especialicen para lograr en forma integrada, procesos altamente optimizados, con un elevado aprovechamiento de materias primas y una mínima o nula emisión de residuos al medio ambiente. Los aspectos sociales son también importantes en el desarrollo de estas industrias. Por estas razones, lo más probable es que sólo se puedan mantener en el mercado aquellas empresas que tengan tecnologías punta, personal altamente capacitado y una gestión adecuada de sus procesos y de sus impactos ambientales. Este libro es la consecuencia de un trabajo interdisciplinario conjunto entre universidades europeas y latinoamericanas, realizado por el grupo INGAM (Ingeniería Ambiental) en el marco del Proyecto INCO "Reduction of environmental impacts of leather tanneries (EILT)" (Ref. ERB IC18-CT98-0286), financiado por la Unión Europea, con el fin de aportar alternativas de producción más limpias desde las universidades al sector productivo y con ello contribuir a una mejor gestión ambiental de la industria de curtiembre.

La diseminación de los resultados obtenidos por las investigaciones en las universidades implicadas es tan importante como las investigaciones mismas. Los seminarios realizados por el grupo INGAM fueron muy productivos, pero la propagación y conocimiento de los resultados obtenidos estaba limitado solo a un grupo pequeño de participantes y a los lugares donde se efectuaron los seminarios. Con el fin de lograr llegar al mayor número de interesados y hacer los resultados más fácilmente accesibles se ha publicado el presente libro, cuya edición ha sido patrocinada por el Proyecto Alfa N° II-0311-FA-FCD-FI-FC, "Ciencia e Ingeniería para la Protección Ambiental", financiado por la Unión Europea en el año 2003.

En el libro se presentan diferentes alternativas para la solución de problemas que se pueden encontrar en la industria de curtiembre, tanto en el ámbito de los procesos productivos como en los de gestión ambiental. La información ha sido ordenada en siete apartados que incluyen los siguientes ítems: 1) Contextualización y proyección de la industria de curtiembre, 2) Aspectos metodológicos para la caracterización ambiental de las instalaciones y sus posibles efluentes y residuos. 3) Propuestas para la reutilización, reciclaje y sustitución de materiales, 4) Tratamientos convencionales y avanzados de efluentes líquidos 5) Tratamiento y gestión de residuos sólidos y 6) Propuesta de acciones para la reducción del impacto ambiental.

Los autores esperan que los distintos trabajos de investigación que aquí se presentan sirvan de base o inspiración, para la resolución de problemas en las industrias de curtiembre y poder contribuir, de esta forma, a un desarrollo sustentable de las mismas.

Los editores

AGRADECIMIENTOS

Las autores agradecen a la Unión Europea la concesión a la Red INGAM (Ingeniería Ambiental) de los siguientes proyectos, que han hecho posible, además de los fructíferos intercambios para la formación de investigadores y estudiantes de pre- y post-grado, la realización de los trabajos de investigación fruto de los cuales es el libro que aquí se presenta.

La red INGAM ha sido constituida inicialmente por los siguientes participantes:

Technische Universität Berlin (Alemania)
 Montan Universität Leoben (Austria)
 Universidad de La Frontera, Temuco (Chile)
 Universidad de Concepción (Chile)
 Escuela Politécnica Nacional de Quito (Ecuador)
 Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Santiago (España)

Al último de los proyectos se incorporó la Institución:

Pontificia Universidad Católica de Perú (Perú).

Proyecto INCO "Reduction of environmental impacts of leather tanneries (EILT)", INCO-DC N° ERB IC18-CT98-0286. (2204-2006).

Institución responsable: Universidad de Leoben (Austria) (Prof. Karl E. Lorber).

Programa ALFA: Proyecto B1: Science and Engineering for environmental protection: Preliminary activities. Contrato n° ALR/B7-3011/94.04-1.301 (1995-1997).

Institución Responsable: Universidad Técnica de Berlín (Prof. Martin Jekel).

Programa ALFA: Proyecto B3: Science and Engineering for environmental protection: Mobility of postgraduates. Proyecto n° ALR/B73011/94.04-6.0612.9 (1998-2002).

Institución Responsable: Universidad de Santiago de Compostela (Prof. R. Méndez Pampín).

Programa ALFA: Proyecto B4: Science and Engineering for environmental protection: Mobility of students. Proyecto n° ALR/B73011/94.04-6.0136.0 (1998-2000).

Institución Responsable: Universidad de La Frontera, (Chile) (Prof. C. Bornhardt).

Proyecto ALFA: Proyecto "Ciencia e Ingeniería para la Protección Ambiental". Proyecto n° AML/B7-311/97/0666/0311-FA-FCD-FI-FC, (2004-2007).

Institución responsable: Universidad de Concepción. (Prof. F. Márquez Romegialli).

Se agradece también la colaboración de las distintas curtidurías de Alemania, Chile, Ecuador y España que, además de suministrar desinteresadamente datos y medios, nos han permitido trabajar en sus instalaciones y ver sus problemas reales de operación, logrando así que nuestros trabajos se hayan orientado a la búsqueda de soluciones concretas de interés no sólo académico, sino también para su aplicación industrial.

LA INDUSTRIA DEL CURTIDO: ESTADO ACTUAL Y TENDENCIAS FUTURAS

Gladys Vidal¹ y Ramón Méndez²

¹Centro de Ciencias Ambientales EULA. Universidad de Concepción
Casilla 160-C. Concepción (Chile)

²Departamento de Ingeniería Química
Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Santiago de Compostela
c/ Lope Gómez de Marzoa, s/n. E-15782 Santiago de Compostela

1. INTRODUCCIÓN

Históricamente la producción de pieles frescas ha estado marcada por la cultura ganadera de los distintos países. La calidad de la piel está estrechamente relacionada con la crianza del ganado, generalmente ovino y/o bovino, forma de pastoreo y cercados en donde se crían los animales.

Sin embargo, en el curso del siglo XX en Europa, USA y Argentina la industria del cuero sufrió una fuerte industrialización, hecho que introdujo grandes desafíos para países de Latinoamérica cuya industria no atendió con rapidez a la necesidad de introducir cambios de tecnología y nuevas estrategias de mercado. Por otro lado, la apertura comercial a otros países produjo grandes desequilibrios internos que fueron especialmente notorios en el caso de países con un sector de curtiembre poco industrializado, debido a la posibilidad de acceder a materias primas de mejor calidad y precio en los mercados internacionales, lo que produjo una recesión de las industrias locales.

Mientras las industrias Europeas se orientaron a desarrollar entornos competitivos para sus empresas en cuanto al desarrollo de instituciones tecnológicas (institutos o programas de educación superior de investigación para mejorar la tecnología de la industria), de capacitación sectorial de colegios de diseñadores, de asociaciones o gremios; las industrias en América latina se debilitaban debido a mercados internos reducidos y objetivos poco claros de desarrollo. Por otro lado, los países latinoamericanos debieron enfrentar, además de las condiciones de mercado y globalización del sector, problemas políticos internos que debilitaron las estrategias de fomento al desarrollo de las industrias y de sus asociaciones gremiales y sindicales.

A partir de los años 70, la industria de la curtiembre se enfrenta a un desafío adicional para poder lograr mantenerse en un mercado internacional cada vez más exigente y competitivo, bajo el concepto de “desarrollo sustentable”. Este nuevo concepto de

sustentabilidad, empieza a ser adoptado desde 1992, después de la “Cumbre de la Tierra”, también conocida como la reunión de Río de Janeiro o “Cumbre de Río”.

Las fuertes exigencias del mercado internacional, en cuanto a competitividad en la calidad de productos, precios y condiciones ambientales, han generados nuevos desafíos de sustentabilidad para este tipo de industrias. Esto obliga a que las empresas se especialicen para lograr en forma integrada, procesos altamente optimizados, con un elevado aprovechamiento de materias primas y una mínima o nula emisión de residuos al medio ambiente. Los aspectos sociales son también importantes en el desarrollo de estas industrias. Por estas razones, lo más probable es que sólo se puedan mantener en el mercado aquellas empresas que tengan tecnologías punta, personal altamente capacitado y una gestión adecuada de sus procesos y de sus impactos ambientales.

2. EL MERCADO DE PRODUCCIÓN DE PIELES COMO MATERIA PRIMA DE TRANSFORMACIÓN

La piel en bruto es un producto residual (subproducto de la carne) por lo que intentar controlar al máximo su compra es básico para que una empresa pueda ser competitiva en los procesos posteriores de la cadena de valor. En la Figura 1 se muestra dicha cadena en una industria de curtiembre.

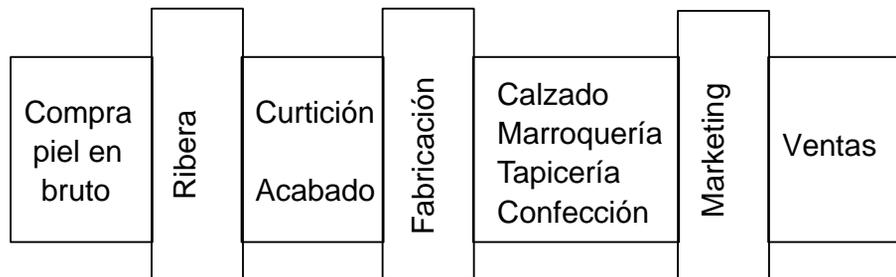


Figura 1: Cadena de valor del sector (Fuente: CEC-FECUR, 2005)

Desde 1999 hasta 2002, el parque mundial de animales para la obtención de piel de bovino, ovino y caprino ha mantenido una cierta estabilidad, con incrementos de alrededor de 1%, siendo los países en vías de desarrollo los que han logrado incrementar la producción, con un retroceso en los países desarrollados. Según estimaciones de la FAO (2002), si se diferencian por tipo de animal, las pieles de bovino se encuentran principalmente en la India y en Latinoamérica (concretamente Brasil), con China en tercer lugar. En lo que se refiere a ovinos, China es el principal

país productor de ovejas, corderos y Oriente próximo es el segundo (principalmente Irán y Sudán). Por último, la piel de cabra procede también en su mayoría de China, India y en tercer lugar de Nigeria.

En los últimos años, la disponibilidad de piel en bruto por parte de las industrias curtidoras de piel también se ha visto afectada debido a las limitaciones de exportación impuestas por los países en vías de desarrollo. El 50% de las pieles de bovino mundial y el 22% de las pieles de ovino están sujetas a restricciones a la exportación, es decir, tienen que experimentar algún paso dentro del proceso de producción antes de salir del país, ya sea o bien en la etapa productiva denominada “Wet blue” (W-B) o en “crust”. En la Figura 2 se encuentran las principales etapas del proceso productivo.



Figura 2: Etapas principales de la industria de curtiembre.

En las dos primeras etapas de la Figura 2, se concentran las economías de escala, mientras que en las tres últimas se incorpora el mayor valor añadido.

En la Tabla 1 se muestran los países con principales restricciones a la exportación de los mayores productores de pieles en bruto y de cueros, tanto de países en vías de desarrollo como desarrollados.

Tabla 1: Restricciones a la exportación.

Piel grande	Restricción	Piel pequeña	Restricción
Francia	-	Nigeria	A partir de Crust
Alemania	-	Etiopía	A partir de W-B
Reino Unido	-	Nueva Zelanda	A partir de W-B
USA	-	India	A partir Crust acabado
Rusia	A partir W-B	Indonesia	A partir Crust acabado
Australia	A partir W-B	China	A partir Crust
Argentina	A partir W-B		
Brasil	A partir W-B		

Fuente: CET-FECUR, 2005.

Según estadísticas de la FAO, los países con mayor producción de piel bovina en bruto son USA, seguido de Brasil y China en aproximadamente igual proporción. En piel bruta de oveja China ocupa el primer lugar seguido de Nueva Zelanda y Australia y a continuación, Reino Unido, Irán y la India. La producción de piel en bruto de cabra tiene un peso muy inferior respecto las dos anteriores, donde los países de lejano Oriente (India, China y Bangladesh) son los de mayor producción y a una distancia más lejana se encuentran productores del Oriente próximo y los africanos, aunque la piel producida por estos últimos es de una calidad muy inferior. A modo de conclusión se puede sintetizar lo siguiente:

- La compra de piel en bruto es la actividad más importante de todo el proceso productivo.
- Países como Turquía o China están absorbiendo la oferta limitada de pieles.

La producción de piel curtida a escala mundial en el año 2000 fue de 18.000 millones de pie². El país con mayor producción es China, con 3.000 millones de pie², seguido de Italia (1.820 millones de pie²) y la India con 1375 millones de pie², ambos a una distancia bastante significativa respecto a su predecesor. China también encabeza la lista de los países importadores de pieles curtidas con un 33%, debido que éste es uno de los principales países productores de artículos manufacturados. En los últimos cuatro años China ha incrementado el volumen de sus importaciones de piel curtida en un 50% y sus exportaciones también se han incrementado de forma gradual. China es el país con mayor volumen de exportaciones e importaciones debido a que es el mayor productor mundial de piel en bruto y curtida de forma agregada. Ocupa el primer puesto como país productor de piel ovina y caprina, mientras que se sitúa como tercer productor mundial de piel de vacuno. Esta hegemonía de China parece que a medio plazo se mantendrá, según estimaciones de crecimiento del sector para esta década. La Tabla 2 muestra la proyección del crecimiento de distintos productos de la industria de curtiembre entre el año 2000 y 2010.

Tabla 2: Crecimientos previstos para la industria de pieles (2000-2010)

Item	Unidades	Año 2000	Año 2010
Pieles curtidas (cuero bovino)	Millones uds.	120	200
Calzado de piel	Millones pares	2.500	4.200
Prendas y artículos de piel	Millones uds.	80	120
Pieles (cuero ovino)	Millones uds.	12	20
Valor de las exportaciones	Millones USD	11.000	23.000
Ingresos anuales por ventas	Millones USD	18.000	36.000

Fuente: Thortex Enterprise Co,Ltd.

El producto con mayor crecimiento lo muestra el calzado con un 68%. A continuación las partidas con mayor crecimiento porcentual son tanto la producción de pieles de ganado ovino como bovino (67%), y por último la producción de prendas y artículos de piel (confección y marroquería) (50%).

Respecto al número de empresas en Europa, tras una fuerte reducción en las décadas de los 50-70, se ha visto reducido entre el año 1999 y el 2002 en un 5%, aunque posiblemente en la actualidad es mucho mayor por los condicionantes que se están dando en el entorno europeo y a escala mundial. El empleo en la Unión Europea, por otra parte, se mantuvo más o menos constante de 1999 al 2001 (alrededor de 53.000 empleados) y es a partir del 2002 que el empleo sufre una reducción del 7,65%, en términos generales.

El sector en Europa está inmerso en una situación crítica, debido a una serie de cambios estructurales. Los precios de los productos están bajando en otros mercados por diferentes causas. Por un lado, los productos a precios claramente inferiores a los europeos y que provengan de los países emergentes conlleva que las empresas europeas sean menos competitivas y eficientes. Por otro lado, la bajada del dólar respecto al euro también ha provocado una fuerte bajada de los precios ya que todos los países en zona dólar han visto como sus exportaciones se vuelven más competitivas.

3. EL MERCADO DE LAS EXPORTACIONES DE PIELES Y CUEROS ACABADOS

Debido a los cambios estructurales que se han comentado en el apartado anterior las exportaciones en valor han descendido un 11%, mientras que en peso han aumentado un 2%. Por tipo de piel, el retroceso ha afectado especialmente al cuero doble faz (-29% en valor y -26% en peso) y al bovino (-10% en valor y -7% en peso). La piel ovina arroja resultados positivos, al incrementarse un 13% su demanda exterior en valor, mientras que en peso crece un 35%. Por su parte, la demanda de caprino ha disminuido un 8% en valor y un 3% en superficie. Otra especialidad que ha aumentado su demanda, pero con menor peso específico en el total de la exportación, ha sido el porcino (68% en valor y 42% en peso). Las cifras presentadas confirman la tendencia a la baja de los precios de los intercambios exteriores, dada la debilidad de la demanda internacional y los cambios relativos en las cotizaciones de las divisas, por efecto de la depreciación del dólar.

Como ya ha sido indicado, el principal mercado de exportación de curtido acabado sigue siendo Europa, que representa cerca del 70% del total de exportaciones. Cuatro países europeos (Italia, Francia, Portugal y Turquía) encabezan, como viene siendo habitual, el ranking de los principales clientes, y representan en conjunto más de la mitad de las exportaciones del curtido acabado español. El mercado de Hong Kong, cuyas compras han aumentado un 12% en valor, ha logrado situarse en tercera

posición, entre Francia y Portugal. Es precisamente Hong Kong el que mantiene posiciones destacadas entre los principales clientes de curtido acabado fuera de la Unión Europea.

La Figura 3 muestra los países que presentan mayor exportación de curtido acabado.

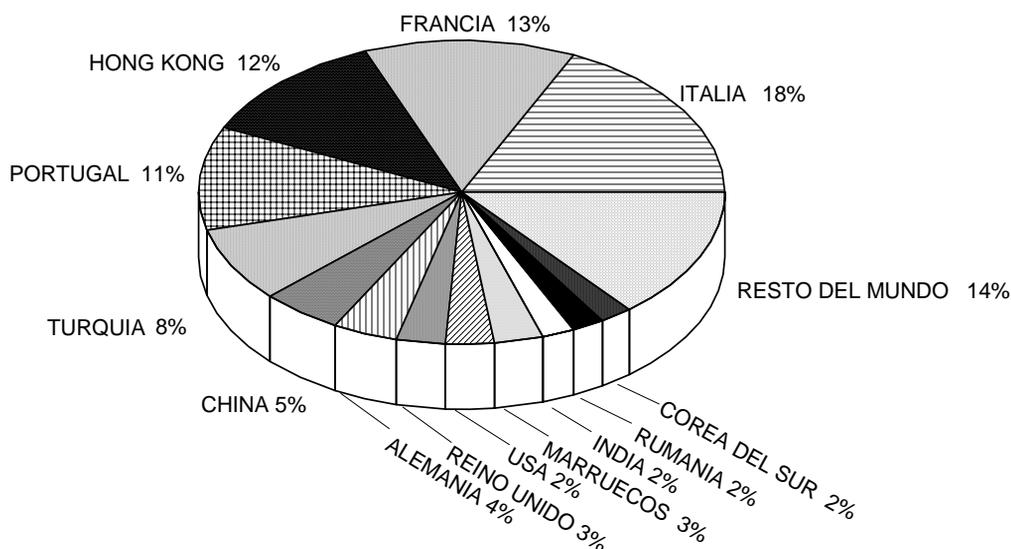


Figura 3: Principales países exportadores de curtido acabado (Anuario de la Piel, 2005).

Por otra parte, Marruecos aumentó sus compras en un 73% en 2004, debido a la gran demanda de curtido ovino acabado. Además, Rumanía ha aumentado sus compras en un 21%, ocupando el onceavo lugar.

Por lo que se refiere a los principales clientes por tipo de piel, Francia, Portugal y Hong Kong que ha sustituido a Italia en la tercera posición, son los principales compradores de bovino. Rumanía por su parte ha aumentado sus compras en un 16% alcanzando el séptimo lugar.

El curtido de ovino fue el más castigado durante 2002 y aunque experimentó un ligero descenso en el 2003, aumentó las exportaciones (13% en valor, 35% en peso). En concreto Marruecos aumentó un 2,2% y a la Unión Europea un 18,3%. Las compras de Hong Kong continúan en segunda posición, pero han disminuido en un 11%. En caprino sólo Hong Kong aumentó sus compras, desplazando a Francia a la cuarta posición entre los clientes de este tipo de piel, por detrás de Portugal e Italia.

Por lo que respecta a los curtidos de doble faz, han sido los artículos más castigados durante 2004. Italia y Turquía, sus principales clientes, redujeron las compras en un

38% y 27% respectivamente. Hong Kong, por el contrario, incrementó sus compras un 13%, pasando a ser el tercer mercado de destino, por delante de Francia (-36,8%) que ocupa el cuarto lugar.

En cuanto a las importaciones de curtido acabado, que descendieron un 8% en valor, los principales proveedores en 2004 continúan siendo Italia, India y China. En particular, Italia representa el 48% de las compras, ocupando una primera destacada posición en todos los tipos de piel, salvo en ovino, del que Nigeria es el primer proveedor para las importaciones españolas.

4. PRINCIPALES PRODUCTOS DE EXPORTACIÓN

Los principales productos generados con piel o cuero curtido son calzados, confección de marroquinería, tapicería y artículos complementarios.

La producción anual de calzado de piel a escala mundial alcanzó los 4.300 millones de pares (año 2000), que suponen un 40% sobre la producción del calzado total. China es el mayor fabricante mundial de calzado con una producción anual de 2.600 millones de pares.

Los principales países productores de calzado en millones de pares son: China (2.605), India (289), Brasil (235), Indonesia (202), Italia (158), Vietnam (123), México (115), Tailandia (108), Pakistán (97) y Turquía (89), entre otros.

Un capítulo especial es la producción de calzado de moda de alta calidad en países como Italia, Portugal y España que representan el 6% de la producción mundial, siendo Italia el segundo exportador mundial.

En cuanto a la demanda de calzado, el primer consumidor a escala mundial es Estados Unidos, seguido de China, país cuyo consumo representa el 22% del volumen de producción mundial, equivalente a 962 millones de pares.

En cuanto a marroquinería, Europa ha sido el proveedor por excelencia de los artículos de cuero de alta calidad. El valor total de la producción de la Unión Europea en el 2001 ascendió a 3.600 millones de euros (precios de fábrica), de los cuales, Italia contabilizó más del 46% en producción de bolsos. Otros productores europeos importantes de artículos de piel son Francia, Reino Unido y Alemania.

En lo que se refiere a confección en pieles, Italia es el país que domina la confección en piel o cuero con el 72% de la producción total dentro del ámbito europeo, según cifras del año 2002, seguido de España con un 12,6%. Datos del 2002 indican que casi el 90% de la industria de confección se concentra en cuatro países, además de Italia y España, Reino Unido (2,6%) y Alemania (2%) y 2% .

5. TENDENCIAS FUTURAS EN LA DISTRIBUCIÓN COMERCIAL DE LOS PRINCIPALES PRODUCTOS GENERADOS CON PIELES

Si se analiza la tipología de clientes finales que hoy predominan en los mercados desarrollados, (Europa, Estados Unidos y Japón), el peso de la distribución organizada es cada vez mayor, considerando ésta por oposición a la clásica y tradicional formada por pequeños comercios no organizados entre ellos.

Se puede considerar que la distribución organizada tiene un amplio abanico de cadenas de distribución con independencia de la franja de consumidores a la que se dirigen. Es así que en tiendas de departamentos, o en tiendas exclusivas de marca, es posible encontrar calzado, confección y marroquinería y ambos rubros mantienen un poder de compra muy fuerte, concentrado, con altos niveles de exigencia en sus proveedores. El creciente peso de la distribución organizada es una de las principales causas de la caída de los márgenes de sus proveedores.

No toda la distribución organizada sigue la misma estrategia de producto, pero tampoco tiene porque seguir la misma estrategia en cuanto a sí se enfocan en producir lo que se está demandando (producir bajo pedido) o producir colecciones (contra stock) para venderlas aprovechando el tirón de la marca.

Los enfoques antes descritos, que se presentan de forma gráfica en la Figura 4, requerirán proveedores con unas cadenas de valor muy distintas. Los almacenes de departamento que requieren una rápida reposición necesitan fuentes de aprovisionamiento cercanas, pues desean poder tener un producto en las tiendas en 7 ó 9 días.

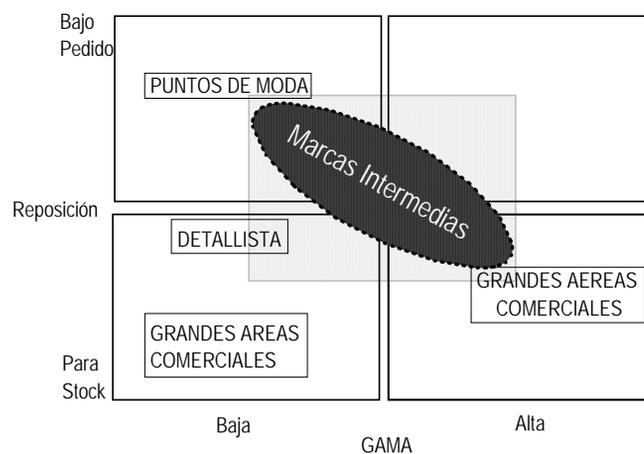


Figura 4: Canales de los productos de piel (zapatos, confección, marroquinería, tapicería, etc.). (Fuente: CEC-FECUR, 2005)

Por otro lado, las tiendas de distribución que trabajan con alta rotación y por tanto, mucha reposición, no sólo ofrecen producto de moda actual sino que ofrecen una serie de “básicos”, en cuanto a diseños y/o colores que son fijos en su oferta y que no por requerir una respuesta rápida en su fabricación pueden ser comprados en países de bajo costo.

6. INDUSTRIA DEL CURTIDO: CUESTIONES AMBIENTALES Y RESPONSABILIDAD SOCIAL

Como se había indicado en la Figura 2, la industria de curtiembre cuenta con diferentes etapas en el proceso productivo, mediante el cual las pieles de diferentes animales son convertidas en cuero.

Cada etapa cumple sus objetivos para aumentar el grado de procesamiento de la piel, necesitando materias primas (agua, reactivos químicos, energía, etc.) y generando residuos con un elevado número de contaminantes, en cantidades variables y significativas, dependiendo esencialmente de la materia prima, proceso de manufactura y producto final.

Los desechos se pueden generar en estado gaseoso, líquido o sólido, siendo las descargas líquidas las de mayor significación. Todos ellos requieren algún grado de tratamiento para disminuir el impacto que puedan generar al medioambiente. Por ejemplo, los efluentes generados durante el proceso de curtiembre contienen elevadas concentraciones de agentes químicos tóxicos como cromo y sulfuro, así como elevada carga orgánica, sólidos suspendidos y gases contenidos en los residuos líquidos que abandonan las distintas etapas del proceso. Por otro lado, muchos de los residuos sólidos contienen cromo, por lo que su gestión debe ser muy controlada. Para cumplir con la legislación ambiental vigente en los lugares de procesado, cada industria tiene que mejorar sus sistemas productivos introduciendo sistemas de gestión de residuos en sus procesos con adecuados programas de producción limpia e instalación de las tecnologías apropiadas para el tratamiento de los mismos.

Por otra parte, la legislación respecto a las sustancias tóxicas y peligrosas ha tenido un gran desarrollo en los países latinoamericanos, durante los últimos años, debido a lo que, las empresas han tenido que realizar serios esfuerzos para poder cumplir con las nuevas exigencias impuestas. Dentro de este ámbito son aplicables las siguientes regulaciones genéricas: Sustancias peligrosas; Preparados peligrosos; Sustancias que estén restringidas en cuanto a su uso en bienes de consumo; Sustancias que afecten a la seguridad y salud laboral; Sustancias que puedan afectar a la regulación de residuos; Sustancias que puedan afectar a la regulación de emisiones (aire y agua) y Sustancias que no afecten a las “etiquetas ecológicas”, entre otras.

Algunas de las principales regulaciones relacionadas con sustancias tóxicas y peligrosas en la Unión Europea, aplicables al sector de curtidos son las siguientes:

- ❑ Directiva CEE 67/548. Sustancias químicas peligrosas.
- ❑ Directiva CEE 1999/45. Preparados peligrosos.
- ❑ Directiva CEE 76/769. Comercialización y uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos.
- ❑ Directiva CEE 98/8. Comercialización de biocidas.
- ❑ Directiva 2000/60. Política de aguas. Directiva CEE 89/391. Seguridad y salud de los trabajadores.
- ❑ Directiva CEE 90/934. Protección de los trabajadores frente al “CMR”.
- ❑ Directiva 98/24. Protección salud y seguridad, frente a agentes químicos.
- ❑ Directiva CEE 99/13.
- ❑ VAD (Asociación Alemana de la Industria del Automóvil). Sustancias restringidas.
- ❑ Disposiciones gobierno italiano. Emisiones disolventes.
- ❑ Libro Blanco (White paper)

Por otra parte, el acceso a los mercados del primer mundo de empresas que producen en países subdesarrollados o en vías de desarrollo, ha llevado a que cada vez con mayor premura deban implementar conceptos de producción limpia en sus procesos y sistemas de gestión ambiental (por ejemplo, ISO 140001 o EMAS). Las empresas del sector también están incorporando el concepto y las herramientas de Responsabilidad Social de las Empresas del Curtido. Este tema está ganando gran protagonismo, sobre todo en Europa, debido a la creciente apuesta de grandes empresas por la deslocalización. En este contexto, se está analizando actualmente temas relacionados con las implicaciones de la certificación social de las empresas del sector del curtido.

7. COMENTARIOS FINALES

La industria de curtido se está enfrentando una fuerte reestructuración debido a los mercados y a la incorporación de nuevas tecnologías más limpias en sus procesos productivos, para que sus procesos puedan cumplir con la legislación vigente donde están operando. El acceso y la competitividad en los mercados internacionales está forzando a la industria a implementar sistemas de gestión integrados que le permita demostrar al consumidor su desempeño integrado en calidad, medioambiente y entorno social.

Aunque la demanda mundial de productos de curtidos se mantiene, sin embargo es importante atender a cambios tales como:

- ❑ Deslocalización de muchas empresas del sector

- La dinámica del mercado (moda) es muy rápida, por lo que las empresas deben incorporar y responder a los siguientes criterios: mayor velocidad de respuesta, flexibilidad, series de productos más cortas, reposiciones constantes, necesidad de optimizar la logística, etc.
- La distribución se transforma y se consolida, convirtiéndose en más exigente y con un mayor poder de negociación en las compras.
- Aumento muy fuerte de la competencia de países de bajos costos laborales y medioambientales.
- Aparición de nuevos agentes y nuevas estrategias de adaptación de estos cambios (deslocalizaciones productivas, figuras de coordinadores que ya no realizan ninguna fase productiva por cuenta propia)
- El sector de la piel está cada vez más internacionalizado con una actividad marcadamente global.

REFERENCIAS

Anuario de la Piel 2005. Confederación Española de Curtidores CEC-FECUR.

CEC-FECUR 2005. Confederación Española de Curtidores. Libro Blanco: “Estudio estratégico sobre la curtición de la piel en España”. Editado por Curtidores Españoles, Elaborado: Competitiveness, 56 p.

http://www.euroleather.com/cec_pr.htm

<http://www.cueronet.com/>

<http://www.cueronet.com/menuar.htm>

<http://www.courobusiness.com.br/pvistajun2002.htm>

PROMPEX PERU. 2003. Boletín de exportación del calzado (Enero 2003). Editor por Comisión para la promoción de exportaciones

PROMPEX. <http://www.prompex.gob.pe/Prompex/Portal/Profile/DefaultProfile.aspx>

EFLUENTES LÍQUIDOS DE CURTIDURIAS: PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN Y DE OPERACIÓN DE LAS UNIDADES BIOLÓGICAS DE DEPURACIÓN

Anuska Mosquera-Corral¹, José Luis Campos¹, Gladys Vidal² y Ramón Méndez¹

¹Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Santiago de Compostela. Santiago de Compostela (España).

²Centro de Ciencias Ambientales EULA-Chile, Universidad de Concepción, Casilla 160-C. Concepción (Chile).

1. INTRODUCCIÓN

Las distintas aguas residuales generadas en las industrias de curtido son el resultado de la utilización del agua para distintos fines, por lo que pueden presentar características muy diferentes. Como consecuencia de este uso, el agua recoge materias en suspensión y disueltas que alteran sus propiedades. La alteración de propiedades de las aguas resultantes del uso industrial puede variar, entre contaminación puramente física como ocurre en la contaminación térmica, hasta contaminación por compuestos orgánicos e inorgánicos solubles o en suspensión.

Para estudiar las características de un vertido específico es necesario cuantificar diferentes propiedades físicas, químicas y biológicas.

Por otro lado, para el control de las unidades de depuración biológicas de estos vertidos, es necesario disponer de algunos parámetros que resultan clave para lograr la optimización de dichas unidades. El conocimiento de la composición y el comportamiento de las poblaciones de los sistemas de tratamiento, mediante la identificación de comunidades específicas o bien, mediante la medida de su actividad, permite alcanzar un mayor nivel de optimización de las unidades de tratamiento y por tanto, mejorar la calidad de los efluentes tratados.

El objetivo de este capítulo es hacer una somera descripción del tipo de parámetro y la metodología más comúnmente utilizada para la caracterización de residuos líquidos en las industrias de curtidos, así como revisar los parámetros más importantes utilizados en la operación y control de las unidades de depuración.

2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y BIOLÓGICA DE LOS VERTIDOS

Los principales parámetros utilizados para medir las características físicas, químicas y biológicas de efluentes de curtidos, son los siguientes:

FISICOS

- *Temperatura*
- *Sabor y olor*
- *Color*
- *Turbidez*
- *Sólidos (Sólidos Totales (ST), Volátiles (SV), Sólidos en Suspensión Totales (SST) y Sólidos en Suspensión Volátiles (SSV))*
- *Conductividad eléctrica*

QUIMICOS

Carga orgánica

- *DBO₅*
- *DQO*
- *COT*

Parámetros inorgánicos

- *pH*
- *Alcalinidad*
- *Dureza*
- *OD*
- *Nitrógeno(Total, orgánico, amoniacal, nitrito, nitrato)*
- *Fósforo*
- *Sulfatos*
- *Sulfuros*
- *Cloruros*

BIOLOGICOS

- *Organismos coliformes*
- *Toxicidad biológica (Células, organismos)*

2.1. Características físicas de los vertidos

Los métodos de medida de las principales propiedades físicas son los siguientes:

Temperatura.- Es importante por su efecto en propiedades como la cinética de las reacciones químicas, la solubilidad de los gases, la intensificación de

sabores y olores, etc. Su medida es muy simple con la ayuda de cualquier sistema termométrico.

Sabor y olor.- Debido a las impurezas disueltas, frecuentemente de naturaleza orgánica como por ejemplo fenoles o clorofenoles. Son propiedades subjetivas difíciles de medir, aunque se están desarrollando dispositivos denominados “narices inteligentes” que permitan objetivar las medidas.

Color.- El agua pura no es estrictamente incolora; tiene un tinte azul verdoso pálido en grandes volúmenes. Es necesario diferenciar entre el color verdadero debido al material en disolución y el color aparente debido a la materia suspendida. El color ligeramente amarillo natural en el agua de las cuencas altas se debe a ácidos húmicos orgánicos que a niveles de concentración normales no son dañinos. Sin embargo, estas aguas son inaceptables sin tratamiento previo para algunos usos industriales, por ejemplo, la producción de papel artístico de alta calidad.

El color se suele determinar espectrofotométricamente a 440 nm por comparación con un patrón de calibrado estándar. Las muestras deben ser previamente filtradas con un filtro de membrana (0,45 μm). El rango de lectura debe variar entre 0,2-0,8 en función de la composición de la muestra (presencia de compuestos lignínicos, entre otros), por lo que debe considerarse para una medida correcta su dilución y ajuste de pH (Sierra-Alvarez *et al.*, 1990).

Todas las legislaciones suelen incluir restricciones a este parámetro, debido a que la presencia de color es muy llamativa. En ocasiones, se da el caso paradójico que durante los procesos de depuración de aguas industriales que permiten obtener aguas de alta calidad, se generan sin embargo aguas con color debido a la presencia de ínfimas cantidades compuestos cromóforos. Este es un problema que actualmente no está bien resuelto.

Turbidez.- La presencia de sólidos coloidales le da al líquido una apariencia nebulosa que es poco atractiva y puede ser dañina. La turbiedad en el agua pueden causarla partículas de arcilla y limo, descargas de agua residual, desechos industriales o a la presencia de numerosos microorganismos. Existen equipos comerciales para su medida.

Sólidos.- El contenido en sólidos puede medirse como Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), Sólidos en Suspensión Totales (SST) y Sólidos en Suspensión Volátiles (SSV). Los sólidos totales incluyen los sólidos en suspensión y en disolución, y pueden estar constituidos por materia orgánica e inorgánica. Los sólidos disueltos se deben a la presencia de materias solubles, mientras que los sólidos en suspensión son partículas discretas que se pueden medir al filtrar una muestra a través de un papel fino.

El contenido en ST se determina pesando un volumen conocido de muestra en una cápsula de porcelana que previamente ha sido secada a 103-105 °C hasta peso constante. El contenido en SV se calcula determinando la pérdida de peso que experimenta la muestra seca después de haber sido calcinada a 550 °C hasta peso constante.

Los SST se determinan por filtración de un volumen de muestra conocido sobre filtros de fibra de vidrio Whatman, de 4,7 cm GF/C (que corresponde a un diámetro de poro de 1,2 µm) que posteriormente se seca a 103-105 °C; la diferencia de peso de los filtros antes y después de la filtración permite calcular el contenido en SST. En cuanto a los SSV, se determinan por la pérdida de peso de la muestra anterior tras la calcinación a 550 °C.

Para la determinación de sólidos suelen utilizarse sistemáticamente los métodos 209 A, 209 C y 209 D, descritos en el Standard Methods (APHA, 1998).

En ciertos casos resulta importante la medición de los sólidos sedimentables, mediante un procedimiento estándar de sedimentación con el uso de un recipiente cónico ó cilíndrico de un litro.

Conductividad eléctrica.- La conductividad de un agua residual depende de la cantidad de sales disueltas presentes. Suele determinarse mediante electrodos comerciales.

2.2. Características químicas de los vertidos

Son útiles no sólo para evaluar las características de un vertido, si no también para hacer un seguimiento de las unidades de depuración.

Carga orgánica: Parámetros globales

Para la medición de la carga orgánica global en aguas residuales que pueden contener productos muy diversos se suelen utilizar métodos indirectos basados en la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la muestra.

Demanda de Oxígeno.- Los compuestos orgánicos pueden oxidarse biológica o químicamente para obtener productos finales estables, tales como CO₂, NO₃H, H₂O. El contenido orgánico de un agua residual puede expresarse en función de la cantidad de oxígeno que se requiere para su oxidación.

En la Figura 1 se muestra la relación entre los diferentes determinaciones posibles, aunque las más frecuentemente utilizadas son: Demanda Química de

Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) y Carbono Orgánico Total (COT).

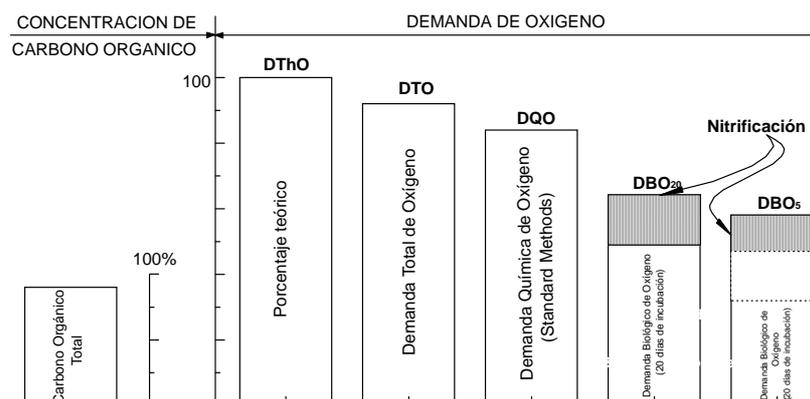


Figura 1: Relación entre distintas formas de medición de la demanda de oxígeno que contienen los diversos tipos de aguas.

i) Demanda Química de Oxígeno (DQO).- La materia orgánica contenida en la muestra es oxidada totalmente con una mezcla en exceso de dicromato potásico, ácido sulfúrico y sulfato de plata como catalizador mediante digestión durante dos horas a una temperatura de 150 °C.

Después de la fase de digestión, el dicromato en exceso se valora con sulfato ferroso amónico (FAS) utilizando como indicador ferroína. El FAS utilizado se valora cada vez que se comienza un grupo de determinaciones, puesto que su concentración sufre variaciones con el tiempo.

Para minimizar los errores, se mide sistemáticamente la DQO de un blanco o referencia realizado con el mismo procedimiento sobre una muestra de agua destilada.

La oxidación completa de la muestra ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



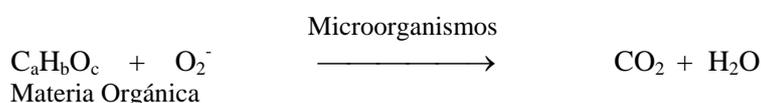
Materia Orgánica

La determinación de la DQO, se suele realizar utilizando un método normalizado (508 A y B descrito en el Standard Methods (1998)) o métodos semimicro. Se han desarrollado variantes específicas del método normalizado para la determinación de muestras ricas en cloruros que pueden interferir en la medida (Soto *et al.*, 1987, 1989).

ii) *Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)*.- Mide la cantidad de oxígeno que consumirían los microorganismos durante la degradación biológica aeróbica la materia orgánica en un periodo de 5 días. (DBO₅) ó 20 días (DBO₂₀)

La DBO₅ se puede determinar mediante el método Winkler y el manométrico. Independientemente de la metodología utilizada, el procedimiento al que se somete la muestra es el mismo, lo único que cambia es el modo de determinación de la disminución del oxígeno en el sistema.

El proceso de degradación de materia orgánica puede esquematizarse de la siguiente forma:



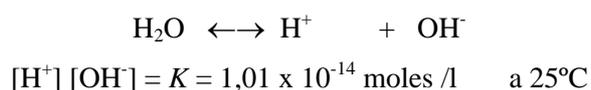
El método manométrico se basa en la medida de la variación del volumen del aire debido a la desaparición del O₂ consumido durante la incubación. Las muestras se filtran previamente y luego se diluyen con agua destilada, para trabajar en un intervalo de consumo de oxígeno entre 0 y 1000 mgO₂/l durante los 5 días de la determinación. La inoculación se hace con 1 mL/l de lodos procedentes de una planta de tratamiento aerobio.

iii) *Carbono Orgánico Total (COT)*.- El carbono orgánico mide directamente la materia orgánica contenida en un vertido. Actualmente existen equipos específicos para las determinaciones de los contenidos de COT y de Carbono Inorgánico (CI). En general el COT se determina mediante la diferencia entre carbono total (CT) y carbono inorgánico (CI). El CT se determina mediante combustión de la muestra a 680 °C en presencia de un catalizador hasta alcanzar su oxidación completa. El CO₂ producido se arrastra mediante aire de alta pureza (150 mL/min), al recipiente de reacción del CI en donde el gas es enfriado y secado. De aquí pasa a través de un desorbedor de halógenos a la cámara de detección, en la que se cuantifica la concentración total de CO₂ en un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR). Para determinar el CI, la muestra se acidifica con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico para desprender todo el CI en forma de CO₂ que es arrastrado por el gas hacia el detector NDIR. El CI se debe principalmente a la presencia de carbonatos y bicarbonatos.

Parámetros inorgánicos

pH.- La acidez o basicidad de una muestra se mide en la escala de pH, que corresponde al $-\log [\text{H}^+]$ presentes. El agua se encuentra parcialmente ionizada,

de modo que en agua pura las concentraciones molares de $[H^+]$ y $[OH^-]$ son iguales a 10^{-7} y en disoluciones diluidas se cumplen las relaciones:



La naturaleza ácida o básica de un agua residual se puede especificar, por tanto, mediante el pH.

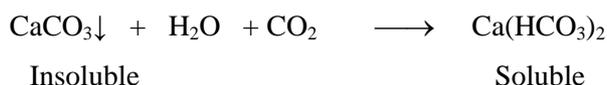
$$pH = -\log [H^+] = \log 1/[H^+] \quad (4)$$

Esto da lugar a una escala de 0 a 14 en la que el pH 7 caracteriza a una muestra neutra, siendo ácida por debajo de 7 y alcalina por encima de 7.

Las aguas muy ácidas o muy alcalinas son indeseables debido a que son corrosivas y suelen presentar dificultades en su tratamiento.

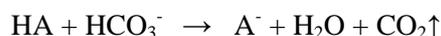
El pH, que controla muchas de las reacciones químicas y la actividad óptima de los organismos implicados en los tratamientos biológicos, suele estar en estas unidades en un rango de pH entre 6 y 8. Su determinación se realiza mediante electrodo.

Alcalinidad.- La alcalinidad de un agua residual se debe a la presencia de los iones bicarbonato HCO_3^- , carbonato CO_3^{2-} , o hidroxilo OH^- . La mayoría de la alcalinidad natural en las aguas la causa el HCO_3^- producido por la acción del agua subterránea en piedra caliza:



La alcalinidad en las aguas residuales puede ser útil ya que proporciona un amortiguamiento para resistir los cambios en el pH. Normalmente se divide en alcalinidad cáustica, por encima del pH 8,2 y alcalinidad total, por encima del pH 4,5. La alcalinidad puede existir hasta un pH de 4,5 debido a que el HCO_3^- no se neutraliza completamente hasta que se alcanza este pH. La cantidad de alcalinidad presente se expresa en términos de mg $CaCO_3/L$.

La alcalinidad es un parámetro especialmente útil para controlar la estabilidad de los digestores anaeróbicos durante el tratamiento de aguas residuales. Un síntoma típico de mal funcionamiento de un reactor anaerobio se asocia al aumento de la concentración de los ácidos orgánicos, cuando la producción de los mismos se hace superior a su consumo, y en consecuencia, aumenta en el sistema la concentración de ácidos volátiles y disminuye la concentración de bicarbonato, que se transforma en CO_2 , según la reacción:



donde HA representa un ácido genérico que se disocia en H^+ y A^- .

La alcalinidad total (AT) es la suma de la alcalinidad al bicarbonato (AB) y la cantidad de ácidos grasos volátiles (AGV) expresadas ambas medidas en la mismas unidades.

$$\text{AT} = \text{AB} + \text{AGV}$$

La alcalinidad total por sí misma no es un parámetro especialmente importante en el control de los procesos anaerobios pues su valor es normalmente constante (Rozzi *et al.*, 1986), aunque aumente la concentración de los ácidos volátiles.

Para evaluar la alcalinidad de los ácidos grasos volátiles se hace una doble valoración secuencial. La muestra centrifugada se valora en una primera fase con ácido sulfúrico desde el pH de la muestra hasta pH 5,75 determinándose así la alcalinidad parcial (AP). Esta alcalinidad, corresponde aproximadamente a la alcalinidad del bicarbonato (Jenkins, 1983). La misma muestra se continúa valorando desde pH 5,75 hasta pH 4,30 obteniendo así la alcalinidad intermedia (AI). La alcalinidad intermedia se asocia a la concentración de los ácidos grasos volátiles (Ripley *et al.*, 1986). Los resultados se expresan en mg de CaCO_3/L .

Debido a que una buena operación del digestor depende de una adecuada capacidad tampón del bicarbonato y de una no excesiva concentración de ácidos grasos volátiles, es adecuado usar la relación AGV/AT, como parámetro de control. En el Manual of Practice de la WPCF se recomienda no sobrepasar una relación AGV/AT de 0,3-0,4, para evitar la acidificación del reactor.

Dureza.- Es la propiedad del agua que evita que el jabón haga espuma y produzca incrustaciones en los sistemas de agua caliente. Se debe principalmente a la presencia de los iones metálicos Ca^{2+} y Mg^{2+} aunque también son responsables otros. Los metales normalmente están asociados con HCO_3^- , SO_4^- , Cl^- y NO_3^- . La dureza se expresa en términos de CaCO_3 y se suelen medir dos parámetros:

- i) Dureza carbonatada – metales asociados con HCO_3^- .
- ii) Dureza no carbonatada - metales asociados con SO_4^- , Cl^- , NO_3^- .

$$\text{Dureza total} - \text{Alcalinidad} = \text{Dureza de no carbonatada}$$

Si están presentes altas concentraciones de sales de Na y K, la dureza no carbonatada puede ser negativa ya que tales sales pueden aportar alcalinidad sin producir dureza.

Oxígeno disuelto (OD).- El oxígeno es un elemento muy importante en el control de la calidad del agua. Su presencia es esencial para mantener las formas superiores de vida y el efecto de una descarga de residuos en un río puede determinarse fácilmente mediante un balance de oxígeno del sistema. El oxígeno es poco soluble en agua, disminuyendo su solubilidad a medida que aumenta la temperatura.

Las aguas superficiales limpias normalmente están saturadas de oxígeno disuelto, pero la demanda de oxígeno de los desechos orgánicos puede consumirlo rápidamente. Las aguas saturadas de oxígeno tienen un sabor agradable y las aguas con deficiencia de OD son insípidas. En el agua para alimentar calderas, ha de eliminarse el OD para evitar el riesgo de corrosión.

Compuestos Nitrogenados.-El nitrógeno aparece en la naturaleza en diferentes estados de oxidación y la transformación de uno a otro estado es realizada por diferentes organismos. Las relaciones existentes entre estas diferentes formas en que se encuentra el nitrógeno se representan en la Figura 2. Las principales transformaciones biológicas son fijación, amonificación, asimilación, nitrificación y desnitrificación realizadas cada una de ellas por un tipo de microorganismos.

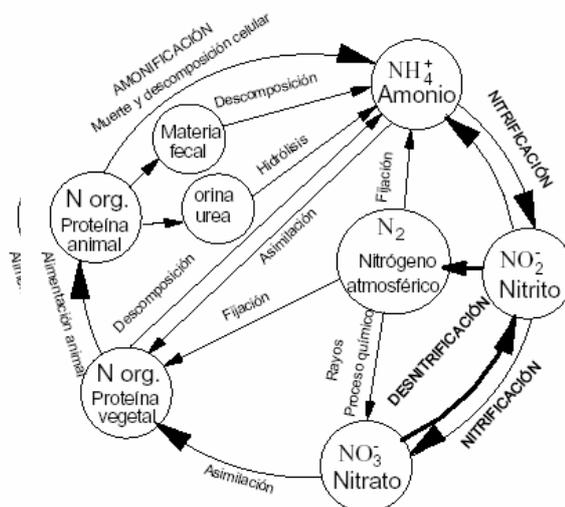


Figura 2: Ciclo del nitrógeno

La eliminación biológica de nitrógeno comprende dos procesos secuenciales uno de nitrificación (oxidación del amonio a nitrato) y otro de desnitrificación (reducción de nitrato a nitrógeno molecular). El nitrógeno pasa por diferentes etapas de oxidación-reducción en cada uno de los procesos, que se muestran en la Figura 3.

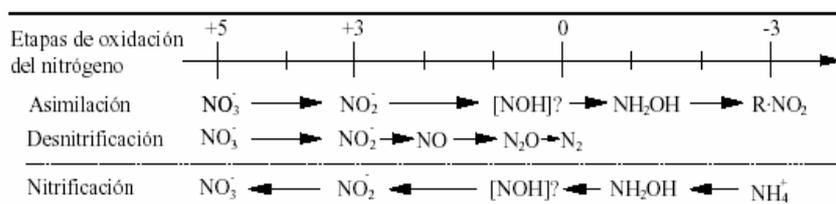


Figura 3: Secuencias de las reacciones para la eliminación del nitrógeno

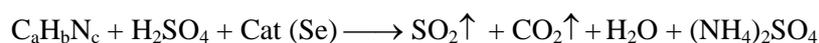
La contaminación por compuestos de nitrógeno suele medirse de las siguiente formas:

Nitrógeno Total.- Se suele determinar el denominado Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK), que se incluye el nitrógeno amoniacal ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) y el nitrógeno proteico que forma parte de los compuestos orgánicos. Se hace mediante el método 420 A descrito en el Standard Methods (1998).

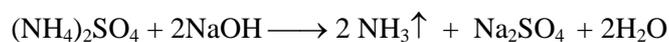
Para su determinación la muestra se calienta con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido fosfórico, en presencia de un catalizador con selenio, sulfato de cobre y sulfato de potasio. El ácido se reduce gradualmente a dióxido de azufre y agua, el carbono y el hidrógeno del material orgánico se oxidan a dióxido de carbono y agua, mientras que el nitrógeno se transforma en sulfato de amonio. Una vez que la digestión ha terminado, se alcaliniza la muestra digerida con una solución de NaOH al 30%, se destila y se recoge en ácido bórico. Después de la destilación, el borato formado se valora con ácido sulfúrico de normalidad conocida.

Las reacciones involucradas son las siguientes:

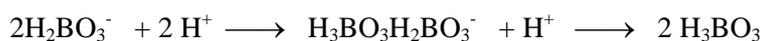
i) *Digestión:*



ii) *Destilación:*



iii) *Valoración:*



Nitrógeno amoniacal ($N-NH_4^+$).- El contenido de nitrógeno amoniacal se suele determinar mediante un electrodo selectivo de amonio o mediante el método de Nessler.

En el caso de utilizar electrodo selectivo de amonio, se debe considerar la norma 417D del Standard methods (APHA, 1998). La muestra se lleva a un pH sobre 12, para que todo el nitrógeno amoniacal contenido en la muestra se libere en forma de amoniaco y sea detectado mediante la membrana selectiva del electrodo, que debe ser calibrado previamente.

Para determinar la concentración de amonio mediante el método Nessler se utiliza una solución comercial de hidróxido de potasio y cloruro de mercurio. La medida de la concentración de amonio se determina por espectrofotometría a 425 nm. Se realiza previamente un calibrado con muestra patrón (NH_4Cl) de concentración conocida en el intervalo de 0 – 5 mgN- NH_4^+ /l.

Nitrógeno en forma de nitrito.- Su determinación se puede realizar mediante el método 4500- NO_2^- B propuesto por Standard Methods (APHA, 1998) midiendo la absorbancia de la muestra a 543 nm en un espectrofotómetro. El calibrado se prepara con concentraciones entre 0 y 0,24 mg N- NO_2^- /l.

Nitrógeno en forma de nitrato.- Su determinación se puede realizar mediante el método 4500- NO_3^- B propuesto en el Standard Methods (APHA, 1998) midiendo la absorbancia de la muestra a 220 y 275 nm en un espectrofotómetro. La medida se realiza frente a un patrón en un intervalo de concentración entre 0-17 mg NO_3^- /L.

Fosfatos.- Se sigue el método 424 E descrito en el Standard Methods (1998). Se determina el fósforo en forma de ortofosfato, siguiendo un método colorimétrico basado en la formación del ácido molibdofosfórico que posteriormente es reducido con cloruro estannoso dando lugar a una coloración azul. La medida de la absorbancia se realiza mediante un espectrofotómetro, a una longitud de onda de 690 nm. El intervalo de medida va desde 0,05 hasta 2,0 mg PO_4^{3-} /L.

Sulfato.- El sulfato se analiza según el método descrito en el Standard Methods (1998). Es un método colorimétrico basado en la precipitación del sulfato con un reactivo de Bario. La medida de la absorbancia se realiza por espectrofotometría a una longitud de onda de 425 nm.

Sulfuro.- El sulfuro se analiza mediante electrodo selectivo (EPA, SW-846, Método 9215). La medida puede ser directa o mediante la valoración con perclorato de plomo.

Cloruros.- La determinación de cloruros se realiza mediante un equipo de electroforesis capilar utilizando como electrolito cromato de sodio.

3.3. Características biológicas de los vertidos

Dependiendo de la procedencia de un vertido, este puede contener muy diversos organismos: bacterias, virus, helmintos, etc. La presencia de algunos de éstos puede crear múltiples problemas, por lo que se han desarrollado diferentes metodologías tanto para cuantificar su presencia como para evaluar su toxicidad. Las más utilizadas son:

Determinación de organismos coliformes en un efluente. Puede determinarse la presencia de organismos coliformes totales y fecales. Las técnicas disponibles para coliformes fecales, se basan en técnicas de tubos múltiples (bajo distintos medios de cultivos) o bien, en la filtración a través de membranas.

i) Determinación de organismos coliformes fecales. El método para la determinación del número más probable de bacterias coliformes fecales en agua residuales se basa en aislar el grupo coliforme fecal, seleccionando los microorganismos por incubación del inóculo procedente de un caldo de enriquecimiento de coliformes a temperaturas mayores de las normales ($44,5^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$), utilizando la técnica de tubos múltiples. Esta técnica es un método cuantitativo para estimar la concentración de bacterias presentes en el agua, mediante la inoculación de una serie de tubos en concentraciones decimales decrecientes de la muestra, en un medio de cultivo adecuado, y posterior incubación en condiciones de tiempo y temperatura determinados.

El cultivo se realiza con reactivos y medios de cultivos específicos, que están totalmente estandarizados. Los procedimientos de toma de muestra y conservación de ésta también están determinados. Existe normativa internacional, así como específica de los países para este tipo de manipulación.

Los resultados se expresan mediante el número más probable, NMP, como el número de coliformes fecales por 100 ml de muestra (NMP/100 ml de muestra).

Ensayos de ecotoxicidad

i) Ensayos con bacterias.- Con este ensayo se pretende determinar los efectos tóxicos agudos que puede causar un efluente. Se utilizan bacterias marinas liofilizadas, *Photobacterium phosphoreum*, reconstituidas en agua destilada. Estas bacterias, tienen la particularidad de emitir luz en proporción a su actividad. El ensayo se basa en medir el porcentaje de reducción de luz emitida por las bacterias cuando son sometidas a la presencia de una muestra de

toxicidad desconocida, con respecto a un blanco (ensayo sin efluente), en un sistema denominado Microtox^{MT}. El sistema Microtox, se emplea para la determinación de la curva "concentración de efluente-respuesta", a partir de la cual se calcula la concentración efectiva (EC_{50%}) causante de la reducción de luminiscencia en un 50%. Es de gran importancia el tiempo durante el cual las bacterias están expuestas a la acción de la muestra, ya que algunos tóxicos pueden actuar instantáneamente y otros tardan un tiempo más prolongado. Debido a ésto, se realizan mediciones a distintos tiempos de exposición de las bacterias. (Arbuckle and Alleman, 1992).

ii) *Ensayos con Daphnideos.*- Una forma de evaluar la toxicidad aguda o crónica es utilizar *Daphnia magna* y *Daphnia obtusa* hembras cultivadas a nivel laboratorio. Estos organismos se alimentan periódicamente con una suspensión de levadura, harina de pescado y alfalfa con un contenido equivalente de carbono de 7,2 mg C/L (Lunes y Miércoles) y 10,8 mg C/L (Viernes) para *Daphnia magna*, y con la mitad de este contenido para *Daphnia obtusa*. Además se las provee de microalgas *Selesnastrum capricornutum* (10⁶ células/mL), juntamente con cada alimentación. Los medios de cultivo se mantienen a 20 °C y con un fotoperiodo de 16 h luz - 8 h oscuridad. Antes de cada alimentación se cambian los medios de cultivo y se remueven los neonatos (USEPA, 1993). La dureza del medio acuoso se mantiene en 250 ± 25 mg CaCO₃/l y el pH entre 7,5 y 8,6.

Para los ensayos de toxicidad se separan neonatos (edad < 24 h), se someten a un gradiente de concentraciones del efluente o solución que se desea analizar, considerando generalmente 4 réplicas por concentración, en recipientes de vidrio de 50 mL, con 5 neonatos por envase. La concentración letal (CL₅₀) a las 24 y 48 h se determina con el método Probit o el método Spearman-Kärber (USEPA, 1993).

3. PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LAS UNIDADES DE DEPURACIÓN

Con el fin de entregar herramientas básicas para el manejo de instalaciones de depuración biológica, en este apartado se considera una serie de parámetros de control que son habitualmente utilizados en la operación y optimización de los sistemas biológicos de tratamiento.

3.1. Parámetros de diseño y operación

Tiempo de Retención Hidráulica (TRH).- Es el tiempo que permanece el agua residual en el interior del reactor y se define según la siguiente expresión:

$$TRH = \frac{V_r}{Q_i} \text{ (d)}$$

en dónde V_r es el volumen del sistema (m^3) y Q_i es el caudal de influente (m^3/d).

El TRH ha de ser lo suficientemente elevado para permitir una eficaz degradación, por parte de la biomasa, de las sustancias en disolución presentes en el agua residual.

Tiempo de Residencia Celular (TRC).- El TRC es el tiempo medio de permanencia de los microorganismos en el sistema. Se calcula como la relación entre la cantidad total de lodo en el sistema y la velocidad de pérdida de lodo debida tanto a la purga como a su arrastre en el efluente. Para su cálculo se emplea la ecuación siguiente:

$$TRC = \frac{X \cdot V_r}{Q_p \cdot X_p + Q_e \cdot X_e} \text{ (d)}$$

en dónde V_r es el volumen del sistema (m^3) (generalmente es el tanque de aireación), Q_p y Q_e son los caudales de purga y efluente del sistema (m^3/d) y X , X_p y X_e son los contenidos en sólidos en suspensión ($kg \text{ SS} / m^3$) en el tanque de aireación, purga y efluente, respectivamente.

Este parámetro afecta a las características de los flóculos existentes en el tanque de sedimentación así como en la eficacia del proceso y se controla mediante purgas periódicas.

Velocidad de Carga Orgánica (VCO).- La VCO se define como la cantidad de materia orgánica que entra al sistema, ya sea expresada como DQO o DBO, por unidad de volumen del reactor y unidad de tiempo. La ecuación siguiente expresa la VCO calculada en función de la DQO del influente (DQO_i) ($kg \text{ DQO} / m^3$):

$$VCO = \frac{Q_i \cdot DQO_i}{V_r} \text{ (kg DQO} / m^3 \cdot d)$$

Velocidad Específica de Carga Orgánica.- Este parámetro expresa la relación entre la cantidad de materia orgánica (DQO o DBO) suministrada al sistema por unidad de tiempo y la cantidad de microorganismos presentes. Dicho

parámetro también se conoce como relación Alimento / Microorganismo (A/M) dado que indica la cantidad de sustrato suministrada por unidad de microorganismo y unidad de tiempo. Se calcula según la siguiente ecuación:

$$A/M = \frac{Q_i \cdot DQO_i}{X \cdot V_r} = \frac{VCO}{X} \quad (\text{kg DQO/ Kg SS}\cdot\text{d})$$

Es importante mantener un valor adecuado de la relación A/M dado que ésta tiene una gran influencia en la operación del sistema y en las propiedades de decantación del lodo.

3.2. Parámetros de control

Reactores biológicos aerobios

Para mantener el sistema de depuración en unas condiciones de operación óptimas y estables, es necesario el seguimiento y control de determinados parámetros. En los sistemas biológicos aerobios dichos parámetros son los siguientes:

pH.- Debe encontrarse preferentemente entre 6,5 y 8, dado que el pH óptimo para la actividad de las bacterias (componentes mayoritarios de la biomasa) está entre 7 y 7,5. Este valor se puede controlar mediante un pH-metro en el reactor o a la entrada al mismo y puede mantenerse mediante la adición de ácidos o álcalis.

Oxígeno disuelto.- La presencia de oxígeno disuelto es esencial para el buen funcionamiento de los sistemas aerobios. Normalmente la concentración no debe ser inferior a 2 mg O₂/L y debe controlarse mediante un oxímetro, y suministrar más aire si la concentración desciende.

Índice volumétrico de lodo (IVL).- Este parámetro indica el volumen por unidad de masa (mL/g SS) del lodo al decantar. Para medirlo se emplea una probeta de un litro que se llena con el licor de mezcla procedente del reactor y se deja decantar durante 30 minutos, midiéndose el volumen final. Conocida la concentración de biomasa en el reactor se puede saber la biomasa que contiene la probeta, siendo el IVL la relación entre el volumen (ml) y la cantidad (g SS) (Ramalho, 1991). Este parámetro da una idea de la capacidad de compactación del lodo, de forma que cuanto menor sea el IVL menor tamaño ha de tener el sistema de sedimentación que se requiera. Valores de IVL de 50-100 ml/g SS son propios de biomasa con buenas características de sedimentabilidad.

Velocidad de Sedimentación (VS).- Este parámetro se mide durante el transcurso de la determinación anterior anotando referencias de altura del frente

de lodos a lo largo del tiempo. Un lodo con características de sedimentabilidad buenas tiene una VS mayor a 1 m/h.

Relación A/M.- La relación A/M aplicada a la planta va a incidir en su rendimiento y en las propiedades de decantabilidad del lodo. Si dicha relación es baja (menor a 0,3 kg DQO/gSS·d) se provocará la formación de flóculos dispersos que tienen una mala decantabilidad. Cuando la relación F/M está entre 0,3-0,6 se formarán flóculos con un IVL bajo lo que favorecerá la sedimentación. Si dicha relación es alta (superior a 0,6) se estará favoreciendo el crecimiento de bacterias filamentosas que empeoran la decantabilidad del lodo.

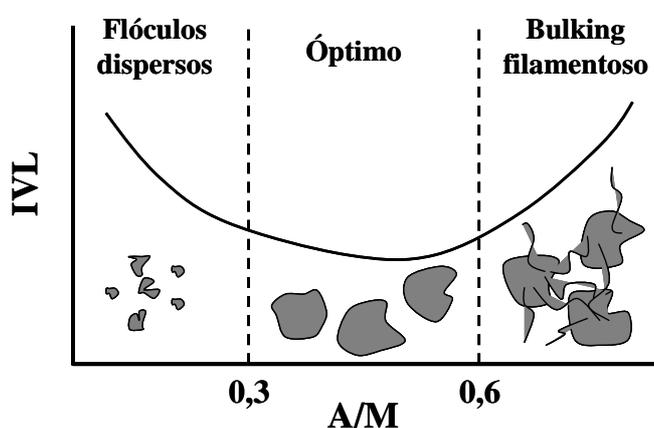


Figura 4: Efecto de la relación A/M sobre el IVL.

Digestores anaerobios

Mantener una operación estable es particularmente importante en los sistemas anaerobios ya que la dinámica del sistema es muy lenta. Por esta razón, una desestabilización puede llevar a largos períodos de inactividad antes de conseguir retronar a su estado normal de funcionamiento. Entre los indicadores más comunes empleados para el seguimiento de los reactores anaerobios se encuentran:

pH.- Todos los grupos tróficos implicados en el proceso tienen un valor óptimo de pH. Cuando el pH desciende por debajo de 6,5, la actividad metanogénica desciende (de hecho queda totalmente inhibida a pH 5,5). Por ello se recomienda mantener el valor del pH entre 6,7 y 7,4.

Alcalinidad.- La alcalinidad, en concreto la alcalinidad parcial, puede ayudar a mantener los valores óptimos de pH, suministrando la capacidad tampón necesaria. La presencia de bicarbonato puede ayudar a neutralizar los ácidos

grasos formados durante la fase de fermentación. Es necesario disponer de una alcalinidad suficiente, estimada en 1,5g/L, para el funcionamiento adecuado de los sistemas anaerobios. Como parámetro de control suele utilizarse realmente la relación AGV/AT que no debe exceder de 0,3-0,4.

Composición del biogás.- La medida de la composición del biogás permite la detección de procesos de desestabilización. En condiciones normales de operación, los productos finales formados son CH₄ y CO₂ pero cuando se produce una perturbación en el sistema se producirá una acumulación de productos intermedios (H₂, CO) que pueden servir de señal para detectar dicha perturbación.

Información básica sobre la operación de digestores anaerobios puede encontrarse en diversas publicaciones (Lema y Méndez, (1998); Lema *et al* (1992); Soto *et al* (1993); Soto *et al* (1993a) y Soto *et al* (1993b)).

3.3. Identificación de microorganismos

La optimización de la operación de un sistema de tratamiento biológico depende de parámetros específicos y del comportamiento de la biomasa y/o microorganismos que estén activos en el sistema. Es importante por lo tanto conocer las distintas alternativas para evaluar la microbiología del sistema.

Observación microscópica.- El buen funcionamiento de un sistema de depuración puede definirse por la presencia o ausencia de determinados tipos de organismos por lo que un examen microscópico puede ser útil en la previsión de la calidad del efluente y en la determinación de las causas de un mal funcionamiento.

En un sistema de lodos activos estable, por ejemplo, existe un equilibrio entre los distintos grupos tróficos presentes (bacterias, protozoos, rotíferos, algas y nemátodos). No obstante, alteraciones del proceso de depuración, debidas a una mala operación de la planta o a un error accidental, pueden desplazar este equilibrio. Generalmente, los protozoos ciliados y los rotíferos son los primeros que se ven afectados por la presencia de tóxicos, choques de pH y niveles bajos de oxígeno disuelto, por lo que pueden servir como bioindicadores de la presencia de productos tóxicos o de condiciones adversas en los procesos de lodos activos.

En condiciones normales las bacterias que forman la biomasa que depura el agua residual en el tratamiento biológico están en forma de flóculos más o menos estables. En ciertas condiciones las células tienden a generar filamentos que pueden producir dos tipos de problemas:

-Espojamiento filamentoso o “Bulking”: los filamentos interfieren en la compactación del flóculo en el decantador secundario.

-Espumamiento biológico o “Foaming”: los microorganismos filamentosos producen una espesa espuma coloreada, blanca o marrón, y en muchos casos abundantes flotantes en el decantador secundario.

Mediante el empleo del microscopio óptico y una serie de técnicas de cultivo, medición y tinción, se pueden identificar los microorganismos filamentosos. Si se aplica alguna rutina de recuento se puede además cuantificar su presencia y relacionarla con los efectos que producen en el tratamiento biológico.

Fluorescent in situ hybridization (FISH).- En la actualidad se están aplicando técnicas más avanzadas como la del FISH que permite la detección selectiva de un microorganismo en particular presente en un lodo biológico conteniendo muchos otros microorganismos diferentes. En esta técnica se usan cadenas de oligonucleótidos (ACGT) preparadas artificialmente y que son complementarias a zonas específicas de la cadena del 16S ARN ribosomal que permiten identificar a un microorganismo o grupo dependiendo de la especificidad de la cadena utilizada. A estas cadenas sintéticas se les denomina sondas de oligonucleótidos y llevan adherido a su molécula un tinte fluorescente. Son muy estables, fáciles de conseguir, relativamente baratas, de fácil manejo, específicas, penetran bien en las células, dan resultados reproducibles y los tintes con los que están marcadas no interfieren en la hibridación.

La sonda ha de introducirse en el interior de las células que se quieren identificar para lo que se llevan a cabo una serie de procedimientos con el fin de hacer que la pared celular sea permeable a la sonda, y que existan las condiciones ambientales adecuadas para que la sonda se una a la zona específica del 16S ARNr. Una vez la sonda está unida, las células se pueden observar al microscopio de epifluorescencia. Aquellas que tengan la sonda dentro “están marcadas” y por tanto emiten fluorescencia cuando se observan al microscopio de epifluorescencia, es decir se ven de color.

3.4. Medida de la actividad específica de la biomasa

La determinación de la velocidad con la que los microorganismos realizan los distintos procesos que se llevan a cabo en las unidades de depuración va a ser útil, dado que permite tanto conocer la capacidad máxima del sistema como detectar problemas en determinadas condiciones de operación. Los ensayos se llevarán a cabo a la misma temperatura que opere la unidad de tratamiento para poder extrapolar directamente las actividades obtenidas.

En los sistemas aerobios que lleven conjuntamente la eliminación de materia orgánica y nitrógeno es necesario determinar la actividad heterótrofa, nitrificante y desnitrificante mientras que en los sistemas anaerobios es importante conocer la actividad metanogénica:

Actividad heterótrofa.- La determinación de esta actividad permite conocer la capacidad que tiene la biomasa para oxidar materia orgánica. Se lleva a cabo empleando un método basado en medir la desaparición del sustrato (DQO, DBO) en la fase líquida.

El ensayo se realiza en un vial abierto en el que se borbotea en continuo aire saturado en agua para mantener una concentración de oxígeno disuelto adecuada (mayor a 2 mg O₂/L). Se emplea como medio basal tampón fosfato 0,05 M para estabilizar el valor del pH en torno a 7,5. A este medio se le añade una determinada cantidad de acetato de sodio y de biomasa para obtener una concentración inicial de 500 mg DQO/L y 1 g SSV/L, respectivamente. Se toman muestras líquidas del vial a diversos periodos de tiempo y se analiza su contenido en Oxígeno. La actividad específica del lodo se calcula a partir de la pendiente de la curva de desaparición de la DQO frente al tiempo y relativa a la concentración de biomasa.

Actividad nitrificante.- Su determinación permite conocer la capacidad que tiene la biomasa para oxidar amonio a nitrato. El procedimiento es similar al descrito anteriormente para la actividad heterótrofa sólo que en este caso se emplea amonio como sustrato (concentración inicial de 40 mg N/L).

Actividad desnitrificante.- Su determinación permite conocer la capacidad de la biomasa para reducir nitrato a nitrógeno gas. En este caso, la metodología se basa en el seguimiento de la producción de N₂ con el tiempo, la cual se puede correlacionar con el nitrato reducido. Se emplean viales cerrados por lo que el biogás generado como resultado de la desnitrificación se acumulará en el espacio de cabeza provocando un aumento de presión en el interior del vial. La cantidad de nitrógeno producida se evalúa a partir de la medición de los incrementos de presión, mediante un manómetro, y de la composición del gas, procediéndose a despresurizar el vial después de cada medida. Las medidas se realizan a intervalos de tiempo fijados por la velocidad de producción del gas y se considera finalizado el ensayo cuando cesa la producción. (M. Sánchez *et al.* (2000), Buys *et al.* (2000)).

Se usa un medio basal que contiene fosfato para mantener el pH en torno a 7,5. A este medio se le añaden las cantidades necesarias de acetato de sodio, NaNO₃ y biomasa para obtener concentraciones iniciales de 2 g DQO/L, 1g N/L y 1,5-3,0 g SSV/L, respectivamente. La actividad específica desnitrificante

se calcula a partir de la pendiente de la producción de nitrógeno frente al tiempo y referida a la cantidad de SSV.

Actividad metanogénica.- Es importante en la operación de digestores anaerobios. Su determinación permite conocer la capacidad de la biomasa para producir metano a partir de ácidos grasos volátiles. La metodología es similar a la descrita para la determinación de la actividad desnitrificante. En este caso, se emplea como sustrato una mezcla de ácidos grasos volátiles cuya concentración inicial es de 2,0 g/l de acético, 0,5 g/l de propiónico y 0,5 g/l de n-butírico. La actividad metanogénica se calcula a partir de la pendiente de la producción de metano frente al tiempo y referida a la cantidad de SSV. (M. Soto *et al.* (1993c)).

REFERENCIAS

APHA-AWWA-WPCF (1998) Standard Methods for examination of water and wastewater. 16th Ed. Washington.

Arbuckle, W. and Alleman, J. 1992. Effluent toxicity testing using nitrifiers and Microtox. *Water Environmental Research* 64(3):263-267.

B.R. Buys, A. Mosquera-Corral, M. Sánchez and R. Méndez (2000). Development and application of a denitrification test based on gas production. *Water Science and Technology* 41(12), 113-120.

J.M. Lema y R. Méndez (1988). Diseño y operación de digestores anaerobios basados en conceptos cinéticos. En: *Depuración Anaerobia de Aguas Residuales*. Serv.Publ. Univ. Valladolid, (F. Fernández.Polanco, P.García y S.Hernando Eds.) pp. 21-39.

J.M. Lema, R. Méndez y M.Soto (1992). Bases cinéticas y microbiológicas en el diseño y operación de digestores anaerobios. *Ingeniería Química* 24 (274), 191-201.

M. Sánchez, A. Mosquera-Corral, R. Méndez and J.M. Lema (2000). Simple methods for the determination of the denitrifying activity of sludges *Bioresource Technology* 75, 1-6.

M. Soto, R. Méndez y J. M. Lema (1992). Determinación de toxicidad y biodegradabilidad anaerobia de aguas residuales. *Tecnología del Agua*. 92, 70-81.

M. Soto, R. Méndez y J.M. Lema. (1993a). Operación y control de digestores anaerobios (I). *Ingeniería Química* 25(294) 467-474 .

M. Soto, R. Méndez y J.M. Lema. (1993b). Operación y control de digestores anaerobios (II). *Ingeniería Química* 25(295) 131-136.

M. Soto, R. Méndez and J. M. Lema (1993c). Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up. *Water Research*. 27, 1361-1376.

Ramalho R.S. (1991). *Tratamiento de aguas residuales*. Editorial Reverte. Barcelona, España.

Ripley LE, Boyle W and Converse J (1986) Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high strength wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation* 58:406-11.

Rozzi A (1986) Parámetros de operación y control de los procesos anaerobios. 3^{er} Seminario: Depuración Anaerobia de Aguas Residuales. Valladolid.

Sierra-Alvarez R, Harbrecht J, Kortekaas S and Lettinga G (1990) The continuous anaerobic treatment of pulping wastewater. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 70:119-127.

Soto M, Méndez R y Nuñez MJ (1987) Determinación de la demanda química de oxígeno mediante un método semimicro: aplicación a aguas de elevada salinidad. *Tecnología del agua* 39:111-18.

Soto M, Veiga MC, Méndez R and Lema JM (1989) Semimicro C.O.D. determination method for high-salinity wastewater. *Environmental Technology Letter* 10:541-548.

Tebbutt TH (2001) *Fundamentos de control de la calidad del agua*. Editorial Limusa, México, 1^a Edición, 239 p.

USEPA (1993) *Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms*, EPA- 600/4-90-027F, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH

G. Vidal (1994) *Biodegradación de compuestos tóxicos en efluentes de industrias de madera*. Tesis de Doctorado. Universidad de Santiago de Compostela.

ANÁLISIS DE CURTIENTES VEGETALES COMERCIALES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN EN FASE REVERSA CON IONIZACIÓN DE ELECTROSPRAY ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS Y SU DETERMINACIÓN EN AGUAS RESIDUALES

Britta Zywicki, Thorsten Reemtsma y Martin Jekel

Technische Universität Berlin. Institut für Technischen Umweltschutz, Sekr. KF 4, Strasse des 17 Juni 135, D-10623 Berlín, Alemania.

RESUMEN

Se han analizado diversos curtientes vegetales comerciales, obtenidos de plantas y que contienen taninos condensados o hidrolizables mediante espectrometría de masas con ionización electrospray (ESI-MS/MS) para identificar sus componentes principales y estudiar su disociación inducida por colisión.

En los taninos condensados de mimosa se han identificado series de dímeros a tetrameros de proantocianidinas junto con los monómeros flavonoides catequina y galocatequina.

La composición de los taninos hidrolizables de castaño fué más heterogénea. Además de los monómeros ácido elágico y gálico se detectó una diversidad de galotaninos como la mono-, di- y tri-galoilglucosa y varios elagitaninos.

Se desarrollaron métodos HPLC-ESI-MS/MS de fase reversa para detectar taninos condensados e hidrolizables en aguas residuales de curtiembres mediante monitorización de reacción múltiple (MRM). Estos métodos demostraron ser adecuados incluso para aguas residuales muy cargadas. Sin embargo, la cantidad detectada de agentes de curtido de mimosa en baños de recurtido agotados era aproximadamente dos órdenes de magnitud por debajo de la cantidad usada para el recurtido. Esto sugiere que los taninos condensados de estructura polifenólica se transforman rápidamente durante el proceso de curtido a productos aún desconocidos.

1. INTRODUCCIÓN

Los taninos vegetales son polifenoles naturales ampliamente distribuidos en plantas [1-4] y que también aparecen en una gran variedad de alimentos, tales como verduras, frutas, semillas y bebidas obtenidas de plantas. Los taninos vegetales han adquirido un gran interés debido, no sólo a su valor nutritivo, su astringencia y sabor, sino también a algunas de sus propiedades químicas como su capacidad de enlazar proteínas y metales. Además, recientemente se les han atribuido distintos efectos

beneficiosos para la salud humana, debido a sus propiedades anticancerígenas, antimicrobianas y antioxidantes [5-7]. Por estas razones, se han desarrollado varios métodos para detectar taninos vegetales en extractos de plantas y en alimentos y bebidas [8-10], habiéndose utilizado frecuentemente sistemas de HPLC de fase reversa con detector UV [11-15]. Para la investigación de estructuras se ha utilizado espectrometría de masas y espectroscopía-NMR [1; 16; 18], pero sólo unos pocos artículos se refieren a extractos de taninos vegetales comerciales usados para la producción de cuero [19]. Recientemente se ha revisado la aplicación de la espectrometría de masas a polifenoles de plantas [20] incluyendo el uso de ESI-MS. [17; 21-25], APCI-MS. [26] y FAB-MS. [16; 18].

La mayor parte de los estudios analíticos recientes se refieren a taninos condensados [p.ej 16; 18-19; 21-23; 26]. Este tipo de compuestos, también denominados proantocianidinas, son cadenas oligoméricas y poliméricas basadas en unidades de polihidroxi flavonas. Los monómeros típicos son los compuestos estereoisoméricos (+)/(-)-catequina y (+)/(-)-epicatequina que se diferencian en su fórmula estereoquímica en las posiciones 2 y 3. Otro monómero importante es la galocatequina que soporta un grupo hidroxil adicional, del cual derivan también los estereoisómeros (+)/(-)-galocatequina y (+)/(-)-epigalocatequina. Las unidades monoméricas están típicamente conectadas mediante uniones interflavonoides C4-C8, pero también aparecen conexiones C4-C6 (Fig. 1).

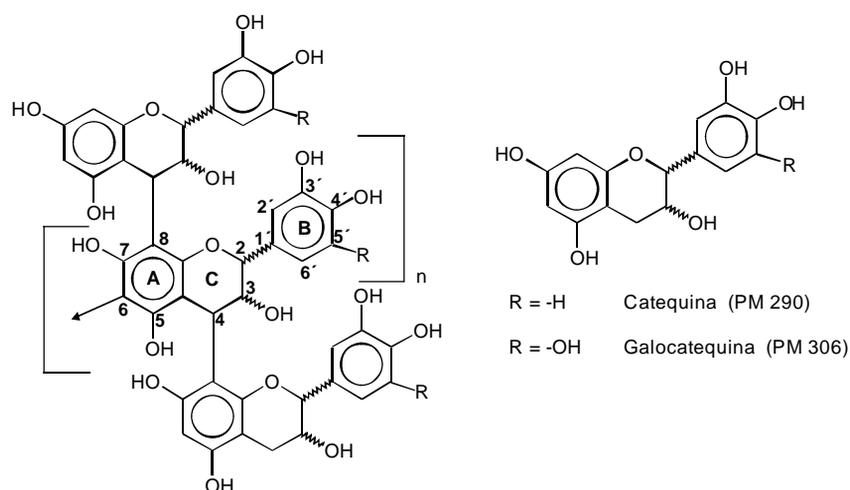


Figura 1: Estructura oligomérica de taninos condensados (proantocianidinas) y sus correspondientes monómeros (catequina y galocatequina) con $n = 1$ trímeros, $n = 2$ tetrameros, etc.

Un segundo tipo importante de taninos de vegetales son los llamados taninos hidrolizables, que son poliésteres de derivados del azúcar. Los métodos analíticos más recientes para la determinación de taninos hidrolizables están menos desarrollados. Sólo se dispone de unos pocos artículos que estudian la determinación de taninos hidrolizables por espectrometría de masas [17-19; 24; 25]. Los taninos hidrolizables son estructuras principalmente de D-glucosa esterificada con ácidos hidroxifenólicos, predominantemente ácidos gálico o elágico, produciendo galotaninos ó elagitaninos (Fig. 2). Ambas clases de taninos tienen una mayor diversidad estructural debido a la esterificación adicional de cadenas laterales y acoplamiento oxidativo de grupos adicionales [1-4].

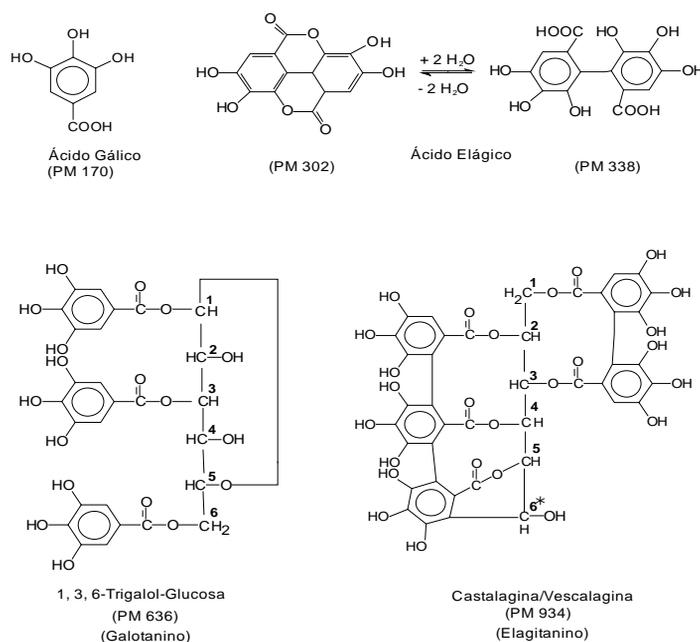


Figura 2: Estructuras de monómeros de taninos hidrolizables de los ácidos gálico y elágico y de un galotanino (1,3,6-trigaloilglucosa), y un elagitanino (vescalagina/castalagina).

Los taninos han sido usados desde hace mucho tiempo para convertir las pieles en cuero mediante procesos de curtición. Se han utilizado para este fin extractos de diversas partes de plantas ricos en taninos, sobre todo cortezas y madera de árboles, habiéndose demostrado que los polímeros de un rango de masas moleculares de $M_r = 500-3000$ g/mol son los más efectivos [27-29]. Los curtientes comerciales son generalmente mezclas de varios compuestos, con estructuras complejas y poliméricas.

El uso de taninos vegetales en la industria del cuero puede causar diversos problemas, como son los altos contenidos de carbono orgánico disuelto (COD) en efluentes tratados biológicamente y dificultades en la precipitación química de cromo. Con respecto a los taninos vegetales en aguas residuales, se dispone de algunos estudios de laboratorio sobre su transformación y sobre los efectos inhibitorios de los taninos vegetales en procesos anaeróbicos [30-31].

El objetivo de este trabajo es, por tanto, doble: Primero establecer un método analítico para la separación e identificación selectiva de curtientes comercialmente disponibles de una u otra clase, y segundo aplicar este método a aguas residuales reales de curtidurías con el fin de estudiar la presencia y transformación de taninos vegetales en dichas aguas. La cromatografía líquida de alta resolución de fase reversa está considerada como un buen método para la separación cromatográfica de taninos vegetales. La detección selectiva y la identificación de taninos vegetales en muestra complejas de aguas residuales se ha realizado mediante espectrometría de masas en tándem con ionización electrospray.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos y materiales

Tanto los taninos vegetales de mimosa y castaño (extractos en polvo) como las muestras de aguas residuales de curtiduría fueron amablemente proporcionados por una curtiembre alemana. Los reactivos estándar (+)-catequina, (-)-epicatequina, ácido gálico y ácido elágico son productos Fluka (Deisenhofen, Alemania), de grado HPLC. El metanol (grado de gradiente) y el ácido fórmico utilizados (grado de reactivo analítico) son Merck (Darmstadt, Alemania). Se ha utilizado un sistema Elga de agua ultrapura (Ubstadt-Weiher, Alemania) para la purificación adicional del agua desionizada.

2.2 Preparación de las muestras

Las muestras ($c = 100 \text{ mg L}^{-1}$) de los taninos vegetales de mimosa y castaño se prepararon en agua ultrapura inmediatamente antes de su uso, adicionando un 1% de ácido fórmico para aumentar la sensibilidad y evitar la formación de aductos. Las muestras de aguas residuales de la curtiembre fueron filtradas sobre filtros de membrana de nitrato de celulosa de $0.45 \mu\text{m}$ (Macherey-Nagel, Düren, Alemania).

2.3 Equipo de HPLC-MS.

La separación cromatográfica se realizó mediante un cromatógrafo líquido de la serie HP 1100 (Hewlett-Packard, Waldbronn, Alemania), que dispone de una unidad de desgasificación de disolvente a vacío, una bomba binaria de alto gradiente de presión, un inyector automático de muestra y un termostato de columna. Para la detección UV se utilizó un sistema de detección HP 1100 de red diodos (DAD).

Las determinaciones de espectrometría de masas se realizaron en un espectrómetro de masas Quattro-LC triple-etapa-quadripolo con interfase ortogonal Z-spray-electrospray (Micromasa, Manchester, Reino Unido). Se utilizó como gas secante y nebulizante nitrógeno, que se produce a partir de aire presurizado en un generador de nitrógeno Whatman 75-72 (Whatman, Haverhill, EE. UU). El gas de colisión para la operación MS/MS fué Argón 5.0 (Messer, Berlín, Alemania). La inyección del flujo se realizó con una bomba de jeringuilla única Modelo 11 (Harvard, Holliston, EE. UU) directamente conectada a la interfase.

2.4 Condiciones del HPLC-MS

Los análisis de HPLC se realizaron en una columna Hypersil ODS de fase invertida de 125×3 mm con partículas de 3 µm de tamaño (Knauer, Berlín, Alemania) con una temperatura de columna de 40 °C, y un flujo de 0,5 mL min⁻¹. La separación cromatográfica se realizó usando un gradiente binario con agua (A) y metanol (B), ambos con 0,1% (v/v) de ácido fórmico. El perfil de elución para los taninos vegetales fué de 0 - 4 minutos el 5% B, 12 minutos el 35% B, 14 minutos el 90% B, 16 minutos el 90% B, 17 minutos el 5% B con siete minutos para equilibrado. Se inyectan muestras de 20 µL de volumen. Los espectros de UV se obtuvieron en el rango de 200 - 600 nm.

La detección por espectrometría de masas se realizó en el modo ión negativo después de la ionización electrospray. Para los análisis de HPLC-MS el espectrómetro de masas se configuró con los siguientes parámetros optimizados: temperatura de la interfase 120 °C, temperatura de la fuente 250 °C, flujo de gas nebulizador ~85 L h⁻¹, flujo de gas de desorción de 850-950 L h⁻¹ y voltaje en el capilar de 3,0 kV. El potencial de cono tuvo que optimizarse para cada uno de los monómeros y cada uno de los oligómeros usando LC-MS en vez de infusión. Se ha de tener cuidado para evitar la fragmentación de los oligómeros en la interfase debido a un exceso de potencial de cono. Por otra parte, la fragmentación de los oligómeros en la interfase conduce a la formación de aniones que corresponden al respectivo monómero y que influiría en la detección selectiva de los monómeros. Para operar en el modo MRM la resolución LM/HM se configuró a 9,0 para MS 1 y 14,0 para la MS 2. La disociación inducida por colisión (CID) se realizó con una presión de gas de colisión de 1,1 - 1,3 10⁻³ mbar en la célula de colisión. Además de HPLC, se realizaron experimentos de infusión directos con un caudal de 0,5 mL h⁻¹.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Aniones moleculares y Fragmentación

La detección y fragmentación de los taninos por electrovaporización se realizó utilizando taninos de mimosa como taninos condensados típicos y taninos de castaño como representativos de taninos hidrolizables. Ambos taninos vegetales son los

extractos más frecuentemente utilizados para la producción de cuero. Se usó ionización negativa debido a que en el modo de ión positivo se forma un complejo aducto.

Taninos condensados de mimosa

En la Fig. 3 se muestra un espectro de masas de ionización negativa obtenido después de la infusión en la fuente de electrovaporización. Como se ha mencionado anteriormente, los taninos condensados constan de subunidades de polihidroxi flavonas con conexiones C-C interflavonoideas. Consecuentemente se detectó una serie oligomérica de aniones procianidínicos formados a partir de la catequina, con dímeros [(290+288)-H]⁻, trímeros [(578+288)-H]⁻ y tetrámeros [(866+288)-H]⁻. Se encontró incluso un pico en m/z 1441 que corresponde al pentámero procianidina, pero sólo a una intensidad muy baja. Este patrón oligomérico se describe a menudo en la bibliografía [16; 19; 22]. Además se pudieron detectar los bloques monoméricos básicos catequina y galocatequina en m/z 289 y m/z 305 respectivamente. Dado que la espectrometría de masas no puede distinguir entre estereoisómeros como la (+)/(-)-catequina/epicatequina o (+)/(-)-galocatequina/epigalocatequina se han usado los nombres catequina y galocatequina para todos los isómeros.

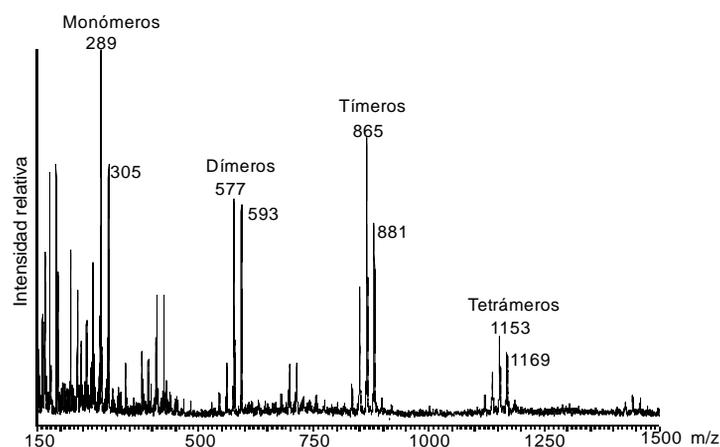


Figura 3: Espectrómetro de masas de los taninos vegetales de la mimosa ($c = 100 \text{ mg. L}^{-1}$) obtenido por infusión con ESI-MS en modo ión negativo.

No se encontraron, sin embargo, señales de oligómeros sencillos (Fig. 3), sino un grupo de señales con una diferencia de masas de 16 uma. Estas señales corresponden a oligómeros con más o menos grupos hidroxilos que en las catequinas. Por ejemplo, m/z 305 corresponde al monómero galocatequina que soporta un grupo hidroxilo adicional en comparación con la catequina [23; 32] y la serie de aniones moleculares

de m/z 593, 881 y 1169 corresponden cada uno a oligómeros con una de esas galocatequinas. Además, las series de aniones moleculares de m/z 561, 849 y 1137 corresponden series de oligómeros con un grupo hidroxilo menos que la catequina en uno de sus monómeros.

Los experimentos MS/MS confirman estas sugerencias estructurales. Los espectros ión-producto de los aniones moleculares de los dímeros (m/z 577 y 593) y trímeros (m/z 865 y 881) de la mimosa se muestran en la Fig. 4. La fragmentación refleja la composición oligomérica y los mayores iones fragmentados se deben a la escisión de las uniones C-C de los interflavonoides con pérdidas de unidades de catequina (288 uma). Para los aniones moleculares m/z 577 y m/z 865 estas secuencias finalizan en el monómero catequina (m/z 289) (Fig. 4a, c), mientras que los miembros de las series oligoméricas con un grupo adicional hidroxilo, muestran como los oligómeros de la galocatequina (m/z 593 y m/z 881) terminan con un fragmento de galocatequina (m/z 305 en la Fig. 4b, d).

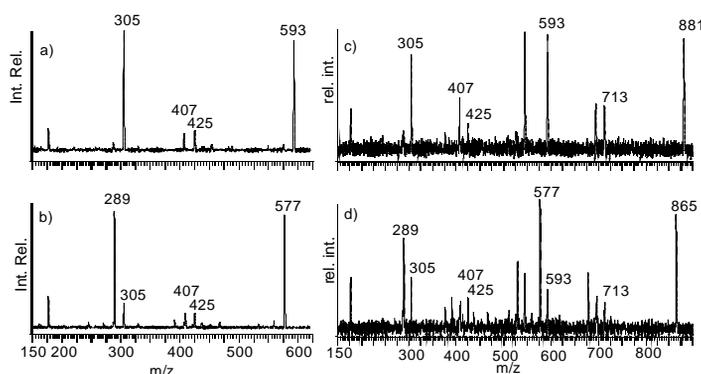


Figura 4: Espectros ión-producto de los componentes de la mimosa: a) dímero de la galocatequina (m/z 593), b) dímero de la catequina (m/z 577), c) trímero de la galocatequina (m/z 881) y d) trímero de la catequina (m/z 865).

Otra serie de fragmentos procede de una fisión Retro-Diels-Alder (RDA) de los núcleos flavonoides [16; 26] dando como resultado un fragmento de m/z 425 de ambos aniones, m/z 593 y m/z 577 (Fig. 4a, b). Este producto (m/z 425) elimina agua, probablemente del anillo C en la posición C_3/C_4 , generando un ión fragmento de m/z 407. En la Fig. 5 se indica un esquema de la ruta de fragmentación RDA. Una serie similar de fisiones RDA se observó para los trímeros (m/z 881 y m/z 865) (Fig. 4c, d) generando los productos m/z 713/695 y m/z 425/407. Obviamente, el anillo aromático trihidroxilado de los oligómeros de la galocatequina se separa preferentemente. La

intensidad de la señal de los oligómeros mayores fué demasiado débil para realizar experimentos del tipo MS/MS.

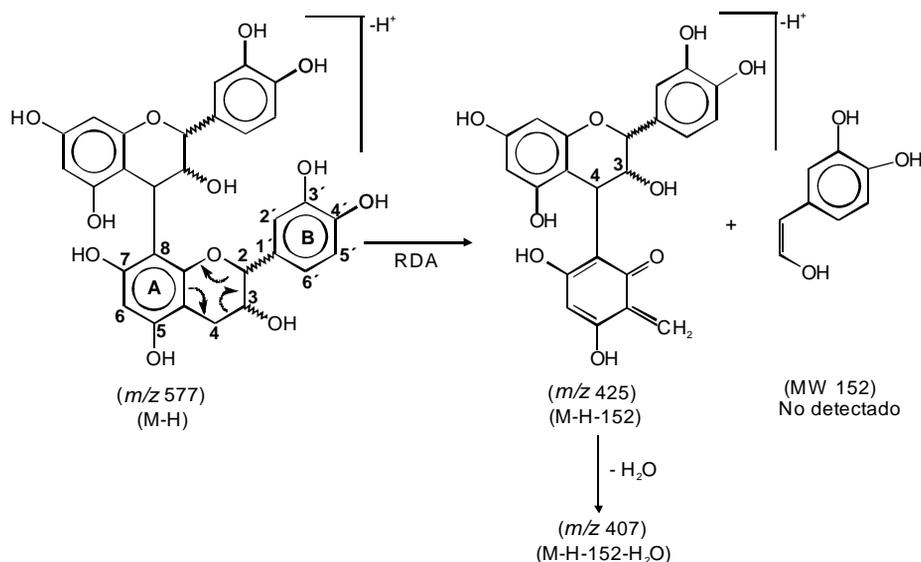


Figura 5: Esquema de la fisión Retro-Diels-Alder (RDA) que produce los fragmentos m/z 425 y m/z 407.

La fisión RDA de los monómeros de catequina (m/z 289) y galocatequina (m/z 305) produce un ión fragmento de m/z 137. Además, se forma un gran ión fragmento de m/z 125 (datos no mostrados). Según la bibliografía [23] el ión fragmento m/z 125 se forma a partir del anillo A de las catequinas o galocatequinas con una estructura correspondiente al 1,3,5 trihidroxibenceno.

Taninos Hidrolizables del Castaño:

El espectro de masas ESI de un extracto comercial de castaño es claramente menos estructurado (Fig. 6).

Los taninos de castaño son taninos hidrolizables y por tanto en ellos se pueden encontrar aniones de ácido gálico (m/z 169) y también de ácido elágico (m/z 301). La señal de m/z 933 puede deberse a los compuestos castalagina y vescalagina, que se diferencian sólo en su estereoquímica en la posición C_6 de la estructura de la glucosa (Fig. 2) y que son componentes característicos de los taninos de castaño [14-15]. El anión molecular de m/z 631 corresponde a castalina y vescalina, que presentan estructuras similares a la castalagina y vescalagina, pero sin el ácido elágico esterificado en la posición C_1 y C_3 de la estructura de la glucosa [18-19]. Todos estos elagitaninos polihidroxilados tienden a eliminar agua para formar m/z 915 a partir de la castalagina o la vescalagina así como m/z 613 a partir de la castalina o vescalina. El

pico de m/z 1065 puede provenir de la grandinina o la roburina E [25], que también han sido reportados como componentes importantes de los taninos de castaño [14-15].

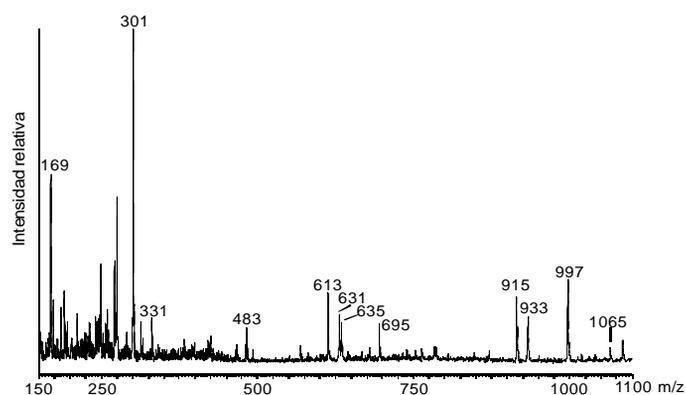


Figura 6: Espectro de masas de los taninos vegetales de castaño ($c = 100 \text{ mg. L}^{-1}$) obtenido por infusión con ESI-MS en modo ión negativo.

Aunque los extractos de castaño se han clasificado como elagitaninos pueden, sin embargo, contener galotaninos (Fig. 2), debido a que los elagitaninos se forman biológicamente a partir de la pentagaloiilglucosa (galotanino) [1-2; 4]. Las series de señales (m/z 331, 483 y 635) indican la presencia de esterés de monogaloilglucosa a trigaloilglucosa en el extracto de castaño. Los picos intensos en m/z 997 y m/z 695 permanecen sin identificar, pero pueden derivar de la castalagina/vescalagina (m/z 933) y castalina/vescalina (m/z 631), de las cuales se diferencian en 64 uma.

De nuevo se obtuvieron los espectros ión-producto para confirmar la identidad de las moléculas sugeridas y detectar las reacciones de transición adecuadas para la detección MRM del tanino hidrolizable de castaño. Los espectros ión-producto de los esterés de la galoilglucosa (m/z 635, 483 y 331) se muestran en la Fig. 7. El anión trigaloilglucosa (m/z 635) elimina ácido gálico (m/z 483) y agua (m/z 465) a partir del que se elimina un segundo grupo funcional galoílico (m/z 313) (Fig. 7a). Finalmente, a partir de este anión de monogaloil-glucosa deshidratado (m/z 313) se elimina la glucosa, produciendo un anión de ácido gálico (m/z 169). La eliminación de un grupo éster galoílico (m/z 331), una subsecuente pérdida del agua (m/z 313) y la aparición de ácido gálico (m/z 169) se observan también para el anión de digaloilglucosa (m/z 483) (Fig. 7b). Consecuentemente, se detecta ácido gálico (m/z 169) como el mayor fragmento de monogaloilglucosa (m/z 331), que entonces se descarboxila a m/z 125 (Fig. 7c). El mismo fragmento se forma también a partir del anión ácido gálico (m/z 169) (datos no mostrados). Los iones-producto m/z 271 y m/z 211, que se forman durante la fragmentación de la digaloilglucosa y monogaloilglucosa (m/z 331) (Fig.

7a, b), no han podido ser identificados, pero ya han sido descritos anteriormente [25]. Esta secuencia de fragmentación se resume en el Esquema 1.

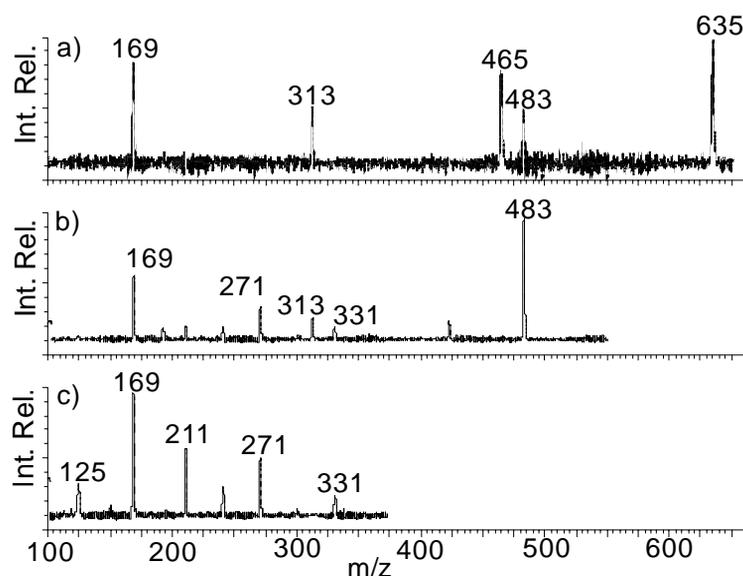
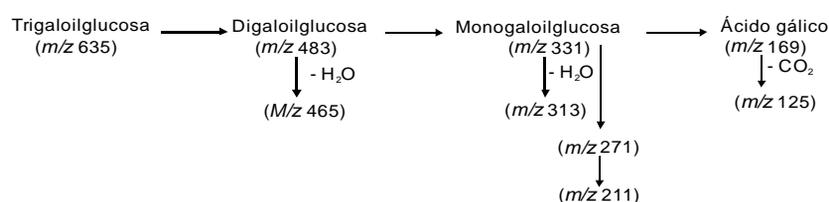


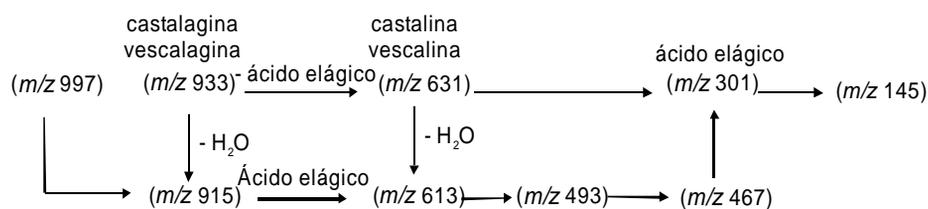
Figura 7: Espectros ión-producto de los componentes del castaño: a) trigaloilglucosa de (m/z 635), b) digaloilglucosa (m/z 483) y c) monogaloilglucosa (m/z 331).



Esquema 1: Ruta sugerida para la fragmentación de los galotaninos observados por disociación por colisión inducida.

Como se ha mencionado anteriormente los taninos de castaño son elagitaninos y por tanto se han detectado otros compuestos que contienen ácidos elágicos y sus espectros de ión-producto se registraron en el modo de MS/MS. (datos no mostrados). El anión molecular en m/z 997 da un pico intenso en m/z 915, correspondiente a la vescalagina/castalagina deshidratada, pero también se observa la transición al ácido

elágico (m/z 301). Para la vescalagina/castalagina (m/z 933) tiene lugar una pérdida neutra de ácido elágico a vescalina/castalina (m/z 631), seguida de una fragmentación a ácido elágico (m/z 301). Además, los aniones moleculares m/z 915 y m/z 613, correspondientes a vescalagina/castalagina deshidratadas y vescalina/castalina, apenas mostraron algunos fragmentos excepto el ácido elágico (m/z 301) y dos fragmentos desconocidos en m/z 493 y m/z 467 de baja intensidad. El mismo ácido elágico (m/z 301) genera un ión-producto intensivo en m/z 145. El Esquema 2 muestra la ruta de descomposición de aniones moleculares que contienen elagitaninos.



Esquema 2: Ruta sugerida para la fragmentación de los elagitaninos observados por disociación por colisión inducida.

3.2 HPLC-MS/MS

La utilización de cromatografía líquida de fase reversa de alta resolución con un sistema de elución de gradiente ácido de agua-metanol es muy común para la separación tanto de taninos condensados como hidrolizables [11, 13]. Basado en los resultados de MS mencionados previamente, se utilizó RP-HPLC-ESI-MS/MS con MRM para la detección selectiva de los componentes de los taninos.

Taninos Condensados de Mimosa

Para la detección de los taninos de mimosa se eligieron las transiciones más intensas de las series de los oligómeros de la catequina y galocatequina y de los monómeros según se resume en la Tabla 1. Se debe evitar la utilización de potenciales de cono excesivos para prevenir la fragmentación de los oligómeros en la interfase y su aparición como monómeros.

Los cromatogramas-MRM del extracto de tanino de mimosa se presentan en la Fig. 8. Las catequinas homologas no se pueden separar cromatográficamente, pero en gran parte se coeluyen en las series de la galocatequina. Como esta serie soporta un grupo hidróxilo adicional (m/z 881, 593, 305), presenta tiempos de elución más cortos que las procianidinas (m/z 865, 577, 289). Debido al gran número de estereoisómeros de un homólogo, no se alcanzó una separación completa dentro de la señal de masas; observándose más de cuatro picos para la mayoría de las transiciones. La pérdida de

separación cromatográfica está totalmente compensada por la selectividad de la detección-MRM. Los cromatogramas de masas de los monómeros (Fig. 8e, f) no muestran interferencias con oligómeros más altos.

Tabla 1: Las seis transiciones-MRM más intensas de los taninos vegetales de mimosa con sus correspondientes potenciales de cono (CV) y energías de colisión (CE).

MRM			
m/z	Componente	CV (V)	CE (eV)
881>305	trímero galocatequina	55	35
865>289	trímero procianidina	55	35
593>305	dímero galocatequina	45	30
577>289	dímero procianidina	40	25
305>125	galocatequina	30	25
289>125	catequina	30	25

Sólo se obtiene una señal cromatográfica en la transición seleccionada para la galocatequina (m/z 305 > 125; Fig. 8e) y es por esto seguramente que esta señal (RT 6,3 min) corresponde a una de las galocatequinas. Existen cuatro estereoisómeros del tipo de la catequina, que son: (+)/(-)-catequina y (+)/(-) epicatequina. Con la transición m/z 289 > 125 se detectan cuatro señales en los taninos de mimosa (Fig. 8f). La identidad de dos de estos picos se confirmó por comparación con diferentes compuestos: (+)-catequina (RT 11.0 min) y (-)-epicatequina (RT 13.2 min). Es, por tanto, muy posible que los dos picos restantes a 10,3 min y 12,5 min se deban a los otros dos estereoisómeros.

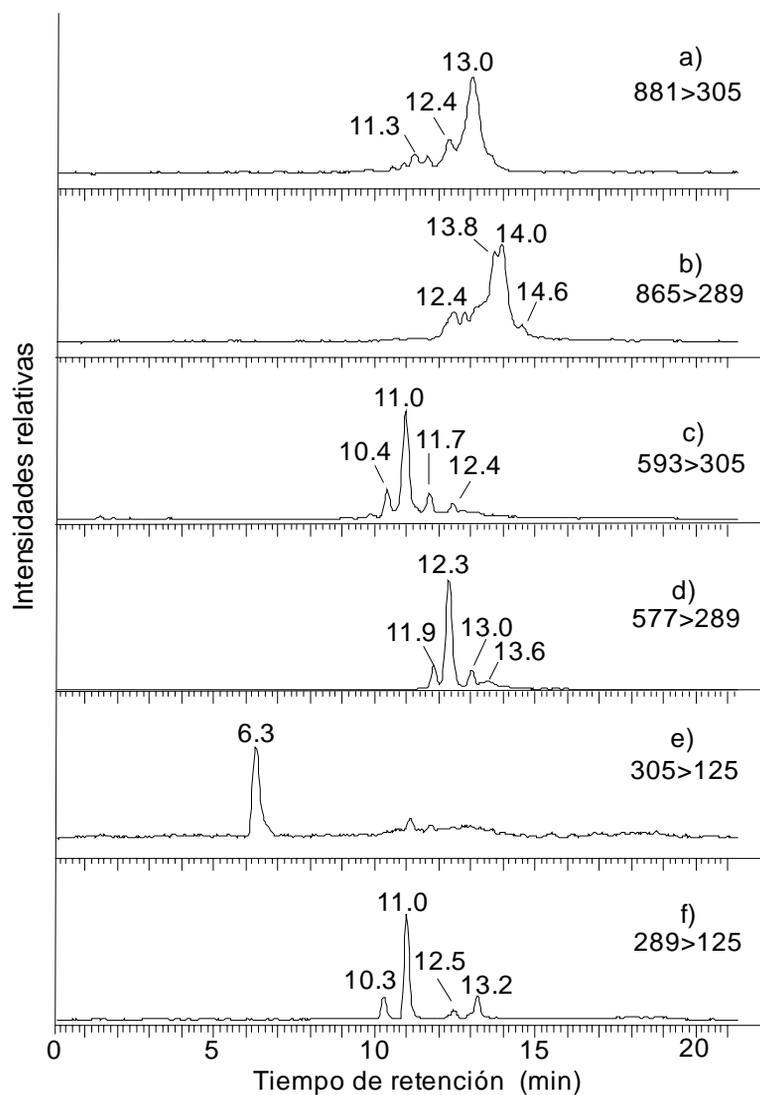


Figura 8: Cromatogramas MRM de los taninos vegetales de mimosa ($c = 100 \text{ mg. L}^{-1}$): a) trímero de la galocatequina, b) trímero de la catequina, c) dímero de la galocatequina, d) dímero de la catequina y los monómeros de e) galocatequina y f) catequinas (RT 11,0 min. (+)-catequina, RT 13,2 min. (-)-epicatequina).

Taninos Hidrolizables de Castaño

Se seleccionaron seis componentes del extracto de castaño para la detección por MRM a partir de las transiciones más intensas que se indican en la Tabla 2.

Tabla 2: Las seis transiciones-MRM más intensas de los taninos vegetales de castaño y sus correspondientes potenciales de cono (CV) y energías de colisión (CE).

MRM			
m/z	Componente	CV (V)	CE (eV)
997>915	Compuesto desconocido	50	50
635>169	trigaloil-glucosa	50	50
483>169	digaloil-glucosa	35	30
331>169	monogaloil-glucosa	30	20
301>145	ácido elágico	55	35
169>125	ácido gálico	25	15

Los respectivos cromatogramas obtenidos por RP-HPLC-ESI-MS/MS de un tanino comercial de castaño se presentan en la Fig. 9. En comparación con los taninos condensados de mimosa, los taninos hidrolizables de castaño contienen más compuestos polares, lo que lleva a tiempos de retención considerablemente más cortos. La mayor diferencia en el tiempo de retención del ácido gálico (3,1 minutos, Fig. 9f) y ácido elágico (16,3 minutos, Fig. 9e) ilustra la gran diferencia de polaridad entre estos dos componentes acídicos de taninos hidrolizados. Igual que para los taninos condensados, la fragmentación de oligómeros en la fuente puede evitarse usando potenciales de cono apropiados. Por esta razón, los oligómeros no interfieren con la detección de monómeros.

Las mono-, di- y tri-galoilglucosas presentan mayores retenciones, pero los isómeros de la di- y tri-galoilglucosa se superponen parcialmente. Se necesitaría un gradiente más suave y tiempos de ejecución más largos para alcanzar una resolución completa [17]. Dentro de la señal de masas, el respectivo isómero de galoilglucosa parece estar separado en gran parte. Estos oligómeros presentan menos diversidad estructural que los flavonoides de los taninos condensados, pero aparecen isómeros y estereoisómeros posicionales.

Curiosamente, sólo se detecta un pico cromatográfico en el rango m/z 997> 915. Como antes se mencionó, el espectro ión-producto de este componente desconocido (m/z 997) exhibe fragmentos que corresponden a la castalagina/vescalagina deshidratada y al ácido elágico. En efecto, los componentes castalagina/vescalagina no muestran isómeros posicionales según la bibliografía [25] y son también bastante polares si se comparan con el ácido elágico. Ellos pueden incluso eluirse después del ácido gálico [25]. Por tanto, es posible que este compuesto (m/z 997) pertenezca al grupo de los elagitaninos.

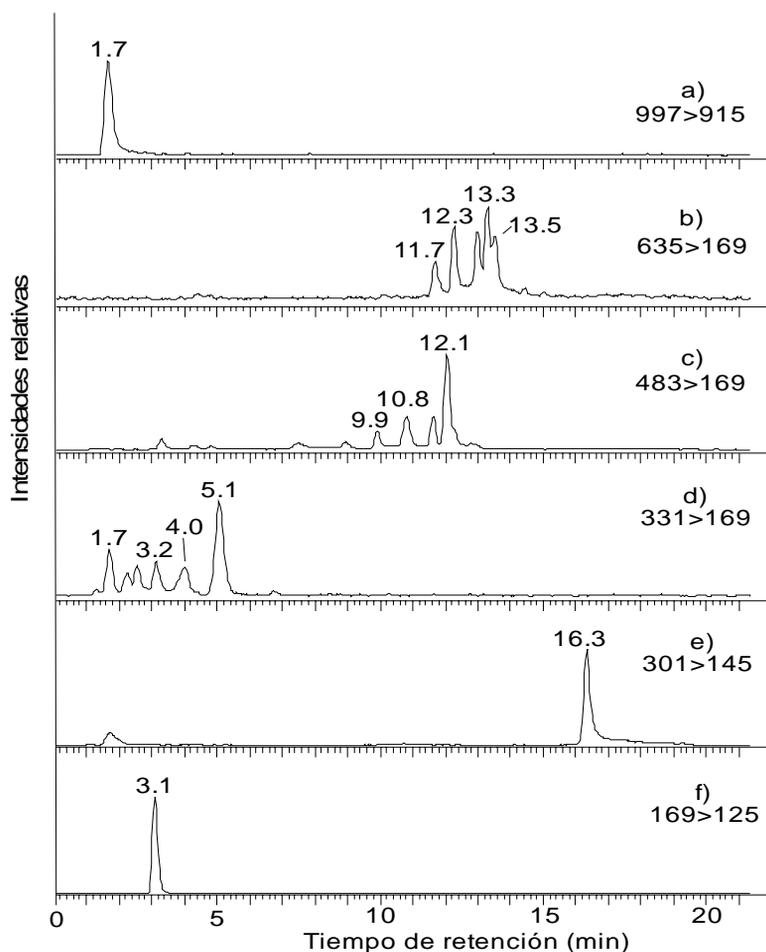


Figura 9: Cromatogramas-MRM de los taninos vegetales de castaño ($c = 100 \text{ mg. L}^{-1}$): a) compuesto desconocido, b) trigaloil-glucosa, c) digaloil-glucosa, d) monogaloil-glucosa, y los monómeros e) ácido elágico y f) ácido gálico.

3.3 Aplicación a aguas residuales de curtiembres

En la figura 10 se muestran los resultados obtenidos en el análisis de cuatro muestras de baños de recurtido agotados mediante este método de RP-HPLC-ESI-MS/MS. Los cromatogramas MRM reflejan claramente los obtenidos para los taninos de mimosa en todas las señales de masas oligoméricas (Fig. 8a-d) y no se observa ninguna interferencia de otros compuestos. Por tanto, el método RP-HPLC-ESI-MS/MS puede aplicarse para detectar los componentes de taninos condensados de mimosa en aguas residuales altamente cargadas con contenidos de carbono orgánico disuelto (COD) de hasta 5000 mg. L^{-1} . Las diferencias son visibles para los monómeros, así no se encontró galocatequina ($m/z 305 > 125$; el Fig. 10e) en los baños agotados de

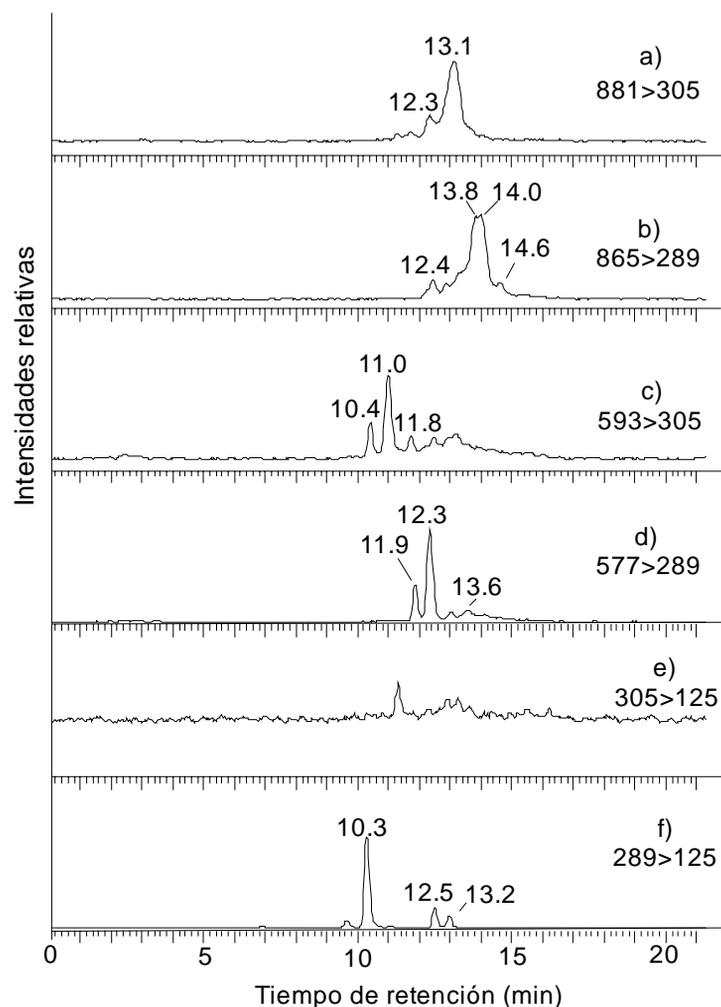


Figura 10: Cromatograma-MRM de un baño de re-curtido agotado (para más detalles véase la Figura 8).

recurtido y el patrón de los estereoisómeros de catequina y epicatequina (m/z 289>125; Fig. 10f) también aparece cambiado. Se observó aquí una eliminación de (+)-catequina (RT 11,0 min), mientras que las señales de los dos estereoisómeros no asignados (RT 10,3 min y 12,5 min) son ahora más pronunciadas.

Se realizó una determinación cuantitativa vía calibración externa en el rango 10-100 mg L^{-1} con tanino de mimosa en agua pura. Según dicha calibración la suma total de dímeros (m/z 577, 593) y trímeros (m/z 865, 881) en las cuatro muestras estaba en el rango de lo que fue encontrado en una disolución acuosa de 100 mgL^{-1} de extracto de mimosa. Esto corresponde a sólo el 2% de la concentración inicial de

aproximadamente 17 g L^{-1} de extractos de mimosa en el proceso de recurtido. Sabiendo que la contribución de COD de la concentración inicial en el extracto de mimosa era aproximadamente $8,5 \text{ g L}^{-1}$ y que el COD en baño agotado estaba alrededor de $4,6 \text{ g L}^{-1}$, una eliminación del 98% del tanino parece muy improbable.

Para clarificar si la precipitación y la formación de complejos podrían haber disminuido la cantidad de mimosa disuelta en el baño, se adicionó tanino de mimosa a las muestras. La recuperación de mimosa estaba en el rango del 70%. Además, ni la adición de Cr^{3+} ni Ca^{2+} tenía una influencia apreciable en la detección de mimosa por el método RP-HPLC-ESI-MS/MS desarrollado aquí. Es por tanto, poco probable que la gran diferencia entre la concentración inicial de mimosa en el baño de curtido y la concentración descubierta en los baños agotados sea debida a problemas analíticos. Estos resultados confirman conclusiones anteriores obtenidas en otros análisis usando RP-HPLC con UV y detección con CE [33].

Se cree, por tanto, que los taninos de mimosa con su gran número de grupos hidróxilos están sometidos a modificaciones químicas durante el proceso de recurtido. Experimentos posteriores de laboratorio probaron, que ni los extractos de mimosa ni de castaño eran estables a pH 7, ya que los compuestos detectados mediante los métodos RP-HPLC-MS/MS desaparecen unos pocos días después. Esta inestabilidad de los taninos vegetales de mimosa y castaño se incrementa al aumentar los valores de pH. Sin embargo, en la actualidad, la información disponible sobre las estructuras de los productos de oxidación de los flavonoides es todavía contradictoria [34, 35] y se requerirán investigaciones adicionales para identificar todos los productos.

4. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método para el análisis de agentes de curtido por RP-HPLC en tandem con espectrometría de masas con ionización en electrospray, que permite el análisis de componentes tanto de taninos condensados como de taninos hidrolizables en las mismas condiciones cromatográficas.

Se detectó una amplia variedad de componentes de los taninos y se asignaron sus estructuras mediante espectros de ión-producto obtenidos después de la disociación por colisión inducida.

En los taninos condensados de mimosa se pudo detectar una serie de oligómeros proantocianicos (hasta los pentámeros) junto con los componentes básicos monoméricos catequina y galocatequina. Se encontraron cuatro estereoisómeros de catequina en el extracto de curtido, pudiéndose identificar dos de ellos como (+)-catequina y (-)-epicatequina.

Se detectó una variedad de ésteres de glucosa y ácido elágico (elagitaninos) en los taninos hidrolizables de castaño, además de galotaninos tales como los mono-, di- y

tri-galoilglucosa y los ácidos gálico y elágico. Los componentes de peso molecular más alto (> 1000 uma), que se esperaba estuvieran presentes en los agentes de curtido, no pudieron sin embargo ser detectados.

El uso de potenciales de cono optimizados para la monitorización de la reacción múltiple demostró su eficacia para la detección de monómeros, dímeros y trímeros de agentes de curtido también en aguas residuales altamente cargadas. La cuantificación de componentes de taninos oligoméricos, sin embargo, está obstaculizado por la carencia de materiales estándar puros de componentes de taninos oligoméricos. Las primeras aplicaciones de este método a baños de re-curtido agotados sugieren, que los taninos condensados de mimosa no son estables, si no que rápidamente se transforman en productos desconocidos en las aguas residuales.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de *Anja These* en LC-SRA. Este trabajo fue financiado por la Unión Europea por el proyecto *INCO-D. "Reducción de Impactos Ambientales de Curtiembres de Cuero (EILT)"* (contrato n ° ERBIC 18*CT98-0286).

REFERENCIAS

- [1] E. Haslam. *Plant Polyphenols-Vegetable Tannins revisited*. Cambridge University Press, Cambridge, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney, 1989.
- [2] Haddock, E.A., Gupta, R.K., Al-Shafi, S.M.K., Haslam, E., Magnolato, D., J. Chem. Soc. Perk.Trans. I 11 (1982) 2515.
- [3] Okuda, T., Yoshida, T., Hatano, T., Prog. Chem. Org. Nat. Prod. 66 (1995) 1.
- [4] Haslam, E., Cai, Y., Nat. Prod. Rep. 11 (1994) 41.
- [5] Chen, S.-C., Chung, K.-T., Food Chem. Toxicol. 38 (2000) 1.
- [6] Scalbert, A., Phytochemistry 30 (1991) 3875.
- [7] De Bruyne, T., Pieters, L., Deelstra, H., Vlietinck, A., Biochem. Sys. Ecol. 27 (1999) 445.
- [8] A.E. Hagermann, Y. Zhao, S. Johnson. *Methods for determination of condensed and hydrolyzable tannins*. American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
- [9] Scalbert, A., Monties, B., Janin, G., J. Agric. Food Chem. 37 (1989) 1324.
- [10] Wollgast, J., Anklam, E., Food Res. Int. 33 (2000) 423.
- [11] Dalluge, J.J., Nelson, B.C., Brown Thomas, J., Sander, L.C., J. Chromatogr. A 793 (1998) 265.
- [12] Palomino, O., Gómez-Serranillos, M.P., Slowing, K., Carretero, E., Villar, A., J. Chromatogr. A 870 (2000) 449.
- [13] Rohr, G.E., Meier, B., Sticher, O., J. Chromatogr. A 835 (1999) 59.

- [14] Viriot, C., Scalbert, A., Hervé, C.L.M., Moutounet, M., *Phytochemistry* 36 (1994) 1253.
- [15] Peng, S., Scalbert, A., Monties, B., *Phytochemistry* 30 (1991) 775.
- [16] Karchesy, J.J., Foo, L.Y., Barofsky, E., Arbogast, B., Barofsky, D.F., *J. Wood Chem. Technol.* 9 (1989) 313.
- [17] Nawwar, M.A.M., Marzouk, M.S., Nigge, W., Linscheid, M., *J. Mass Spectrom.* 32 (1997) 645.
- [18] Self, R., Eagles, J., Galetti, G.C., Mueller-Harvey, I., Hartley, R.D., Lea, A.G.H., Magnolato, D., Richli, U., Gujer, R., Haslam, E., *Biomed. Environ. Mass. Spectrom.* 13 (1986) 449.
- [19] Vivas, N., Burgeois, G., Vitry, C., Glories, Y., de Freitas, V., *J. Sci. Food Agric.* 72 (1996) 309.
- [20] Ryan, D., Robards, K., Prenzler, P., Antolovich, M., *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 362.
- [21] Cheynier, V., Doco, T., Fulcrand, H., Guyot, S., Le Roux, E., Souquet, J.M., Rigaud, J., Moutounet, M., *Analisis* 25 (1997) M32-M37.
- [22] Wollgast, J., Pallaroni, L., Agazzi, M.-E., Anklam, E., *J. Chromatogr. A* 926 (2001) 211.
- [23] Miketova, P., Schram, K.H., Whitney, J., Li, M., Huang, R., Kerns, E., Valcic, S., Timmermann, B.N., Rourick, R., Klohr, S., *J. Mass Spectrom.* 35 (2000) 860.
- [24] Salminen, J.-P., Ossipov, V., Loponen, J., Haukioja, E., Philaja, K., *J. Chromatogr. A* 864 (1999) 283.
- [25] Mämmela, P., Savolainen, H., Lindroos, L., Kangas, J., Vartiainen, T., *J. Chromatogr. A* 891 (2000) 75.
- [26] Rohr, G.E., Riggio, G., Meier, B., Sticher, O., *Phytochem. Anal.* 11 (2000) 113.
- [27] Covington, d.J.C., *Chem. Soc. Rev* 26 (1997) 111.
- [28] Haslam, E., *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 81 (1996) 45.
- [29] Slabbert, N.P., *J. Am. Chem. Assoc.* 94 (1999) 1.
- [30] Field, J.A., Lettinga, G., *Wat. Res.* 21 (1987) 367.
- [31] Vijayaraghavan, K., Murthy, D.V.S., *Bioprocess Eng.* 16 (1997) 151.
- [32] Scouquet, J.M., Cheynier, V., Brossaud, F., Moutounet, M., *Phytochemistry* 43 (1996) 509.
- [33] Zywicki, B., Reemtsma, T., Jekel, M., *Vom Wasser* 97 (2001) 89.
- [34] Jungbluth, G., Ternes, W., *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 661.
- [35] Brown, J.E., Khodr, H., Rice-Evans, C.A., *J. Biochem.* 330 (1998) 1173.

ANÁLISIS DE LOS FLUJOS DE MATERIA EN LAS INDUSTRIAS DE CURTIDO

Karl E. Lorber¹, Christian Conrad¹, Fernando Márquez² Marcelo Muñoz³, Cristian Bornhardt⁴; Ramón Méndez⁵ y Beatriz Rivela⁵

¹Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik. Montanuniversität Leoben Peter-Tunner-Straße 15 A- 8700 Leoben (Austria)

²Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile. Casilla 160-C, Correo 3, Concepción, Chile.

³Escuela Politécnica Nacional (EPN), Calle Ladrón de Guevara E II – 253. Quito, Ecuador.

⁴Departamento de Ingeniería Química. Universidad de La Frontera. Casilla 54-D, Temuco, Chile.

⁵Departamento de Ingeniería Química. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. c/ Lope Gómez de Marzoa, s/n. E-15782 Santiago de Compostela, Espana.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de transformación de la piel de animal en cuero se caracteriza por el consumo de elevadas cantidades de agua, así como la generación de una importante cantidad residuos sólidos. Como consecuencia de este elevado consumo de agua, las plantas de curtido son responsables de la generación de una gran cantidad de agua residual, con contenidos importantes en cromo, sulfuro y/o materia orgánica. En los países en vías de desarrollo, donde el tratamiento de aguas y de residuos sólidos no es muy frecuente, las plantas de curtido pueden producir serios impactos ambientales. La sistematización de los flujos de materia en una planta de curtidos, con el objetivo de proporcionar una base para la estimación del impacto ambiental generado y evaluar las alternativas de reducción del mismo, no es una tarea sencilla de abordar. A pesar de ello, este será el objetivo fundamental de este capítulo. Los datos empleados para la elaboración del análisis de entradas/salidas, obtenidos en 5 plantas de curtido (3 plantas chilenas, 1 planta española y 1 planta ecuatoriana), permitieron definir de forma genérica los flujos de materia de dos tipologías ideales de proceso de curtido:

- El Escenario 1 representa un proceso de curtido con cromo que se caracteriza por realizar la etapa de “dividido” en la fase de Ribera y emplear molinetes como tecnología para la fase de Ribera.
- El Escenario 2 representa un proceso de curtido con cromo que se caracteriza por realizar la etapa de “dividido” en la fase de Curtido (estado *wet blue*) y emplear fulones como tecnología para la fase de Ribera. En comparación con el Escenario 1, el consumo de agua y la generación de residuos sólidos se reducen significativamente en este escenario.

2. METODOLOGÍA

En el marco del proyecto INCO-DC “EILT” (Reduction of Environmental Impacts of Leather Tanneries) – parte del 4º Programa Marco de la Unión Europea-, se realizó un análisis exhaustivo de las plantas mencionadas anteriormente, registrando el consumo de agua y productos químicos, así como la generación de aguas residuales y residuos sólidos. En este capítulo, se empleará como nomenclatura para diferenciar las curtiembres analizadas las siglas A, B, C, D y E.

Para poder abordar una caracterización general del proceso de curtido, se concentrará la gran cantidad de datos obtenidos de las plantas en una serie limitada de indicadores, de modo que sea posible establecer cuando el proceso puede ser representado de forma genérica y en que casos no es así. Una vez descritas las corrientes de entradas y salidas, se presentarán dos modelos cuyos balances de materia describen genéricamente el proceso de curtido. El planteamiento y las etapas del análisis de entradas/salidas se describen en la Figura 1.

Análisis preliminar	Preparación Operaciones unitarias Diagrama de flujo del proceso
Balances de Materia	Medidas de las entradas al proceso Registro del uso del agua Nivel actual de reutilización de residuos Medida de las salidas del proceso Medida de emisiones de aguas residuales Medida de emisiones gaseosas Inventario de residuos sólidos Realización de balances de materia Evaluación de los balances de materia Balances de materia refinado
Síntesis	Medidas de reducción en origen Objetivos en relación a los residuos Segregación Alternativas de reducción a largo plazo Evaluación Plan de Acción

Figura 1: Pasos a seguir en un análisis de entradas/salidas.

Una vez trazado el diagrama de flujo del proceso y cuantificadas todas las entradas y salidas, se procede a la realización de los balances de materia.

Todos los datos que se presentan a continuación se refieren al procesamiento de una tonelada de piel bruta, húmeda y salada ($1t_{\text{phs}}$). Esta base de cálculo tiene la ventaja de que permite la comparación de todas las corrientes, sobre la base de las pieles que se procesan diariamente. Generalmente, todos los datos fueron recogidos mediante el seguimiento de varios procesos (al menos 3 batch), y posteriormente se calcularon los valores medios. En el caso de los datos que no se ajustaban al balance de materia, se procedía a su revisión y eran medidos nuevamente.

Los datos genéricos de entrada/salida se obtuvieron eliminando aquellos datos que no se consideraban representativos (demasiado elevados, demasiado bajos o que no se correspondían con los balances de materia). El hecho de que las pieles se clasifiquen en distintas calidades y tipos de producto para las fases de Recurtido, Secado y Terminación, convierte en una compleja labor la obtención de datos representativos para estas etapas.

2.1 Diagrama de flujo generalizado del proceso de curtido

Se ha construido un diagrama de flujo del proceso para emplearlo como base para la comparación de los datos procedentes de las 5 plantas. El proceso de transformación de piel en cuero puede dividirse en cinco secciones: Ribera, Curtido, Recurtido, Secado y, finalmente, Terminaciones (Figura 2).

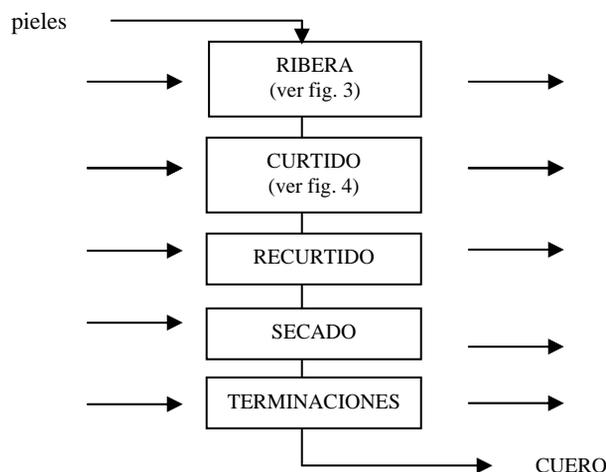


Figura 2: Diagrama de flujo generalizado del proceso global de curtido.

Se añadió una sección adicional de “otros” que agrupa todos los consumos que no han podido ser atribuidos directamente a las otras secciones (por ejemplo, operaciones de limpieza).

Las secciones de Ribera y Curtido son comunes a todas las curtiembres, pero específicas para el tipo de artículo producido. Por lo tanto, es posible realizar una subdivisión en etapas de ambas secciones (Figuras 3 y 4). Las etapas del proceso y los consumos de las secciones de Recurtido, Secado y Terminaciones dependen del artículo deseado y pueden variar considerablemente, incluso dentro de la misma planta.

En la Figura 3 se muestra la subdivisión de la sección de Ribera en etapas del proceso.

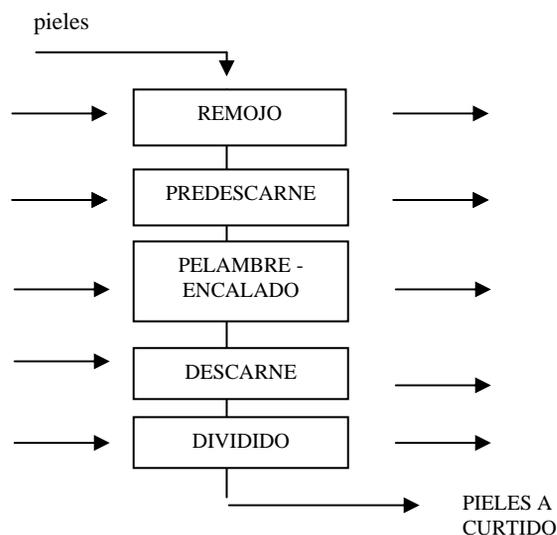


Figura 3: Diagrama de flujo generalizado – Sección de Ribera.

Una vez que se retira la sal y los restos de suciedad adheridos en la piel (remojo), se extrae el pelo y las pieles se acondicionan para su posterior curtido (pelambre/encalado). Después de haber retirado las grasas y la carnaza de las pieles hinchadas (descarne), las pieles se parten (dividido), para ser posteriormente procesadas en la sección de Curtido. Estas operaciones constituyen la denominada sección de Ribera.

Algunas de las plantas analizadas presentan desviaciones importantes con respecto a este esquema. Se trata de las plantas identificadas como B, C y E, donde el dividido de las pieles se realiza en estado *wet blue*, es decir, en la sección de Curtido. Esto se traduce en la cantidad y el tipo de residuos generados. La curtiembre C opera con dos etapas de descarnado –un primer descarnado (predescarnado) antes de la etapa de pelambre/encalado y una segunda etapa posterior (Figura 3).

La sección de Curtido consta de las etapas que se indican en la Figura 4:

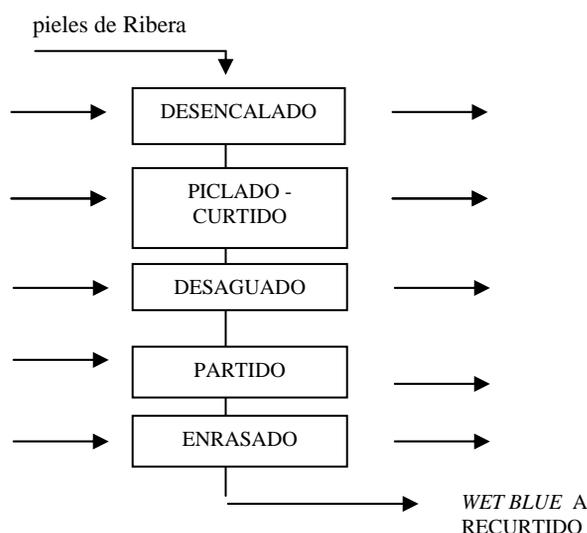


Figura 4: Diagrama de flujo generalizado – sección de Curtido.

Una vez retirada la cal remanente y tras acondicionar las pieles (desencalado), se reduce el pH y se procede al curtido de las pieles (piquelado/curtido). En la etapa de desaguado, el agua se retira de la piel en estado *wet blue* mediante acción mecánica (desaguado) y, finalmente, se enrasan las pieles (enrasado). Como se mencionó anteriormente en la sección de Ribera, la desviación más común de este esquema general es la realización de la etapa de partido en la sección de Ribera, en lugar de efectuarse antes de la etapa de enrasado del *wet blue* (curtiembres B, C y E).

En la sección de Recurtido, la piel en estado *wet blue* se curte nuevamente, se neutraliza y se tiñe. En la introducción se hacía referencia a la dificultad de generalizar las etapas de esta sección, por la gran variedad de productos químicos y secuencia del proceso empleados. La sección de Recurtido da paso a la sección de Secado, donde el cuero se trata mecánicamente. Esta sección no tiene influencia

significativa en el consumo global de agua y productos químicos ni en la generación de aguas residuales y residuos sólidos.

Finalmente, el cuero se barniza y se seca en la sección denominada Terminaciones. En función del artículo final que se desea obtener, se emplean una gran variedad de productos diferentes en esta sección. Por esto, en este trabajo solamente se mencionan los consumos totales de agua y productos químicos. Cabe mencionar una diferencia significativa en lo que respecta al secado: la curtiembre E realiza el secado del cuero empleando aire, en lugar del secado al vacío que se realiza comúnmente en las plantas de curtido. Las bombas de vacío generalmente llevan asociado un elevado consumo de agua (varios m^3 por cada tonelada de piel procesada). El hecho de aplicar una tecnología de secado tradicional tiene una gran influencia sobre el consumo global de agua de la planta.

3. BALANCES DE MATERIA

3.1. Consumo de productos químicos

El consumo medio de productos químicos del proceso es de aproximadamente 442 kg/t_{phs} (Figura 5). En la sección de Ribera se consumen en torno a 55 kg/t_{phs} (valor medio considerando las curtiembres A, B y E). No se identificó ninguna correlación entre la tecnología empleada (molinete/fulón) y el consumo de productos químicos.

En la sección de Curtido se registró un consumo medio de 187 kg/t_{phs} . En el caso de la sección de Recurtido, el consumo está en torno a los 149 kg/t_{phs} .

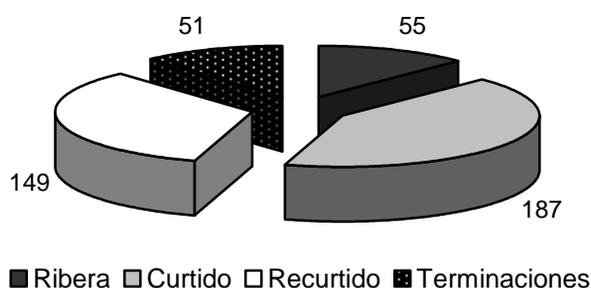


Figura 5: Consumo de productos químicos (kg/t_{phs}).

Los 51 kg/t_{phs} consumidos en la sección de Terminaciones representan el valor medio de las curtiembres A y B, pero, como se comentaba anteriormente, no es posible proporcionar un valor exacto para este consumo. Del mismo modo, los valores

mostrados para las secciones de Recurtido y Curtido deben ser considerados solamente como una referencia, puesto que muestran grandes desviaciones.

El 12% de los productos químicos son consumidos en la sección de Ribera, mientras que el 42% se consumen en la sección de Curtido (principal consumidora) y un 34% se consume en la sección de Recurtido. En la sección de Terminaciones se emplea una cantidad de productos similar a la empleada en la Ribera (12%).

3.2. Consumo de agua

El proceso de transformación de las pieles en cuero se caracteriza por su excesivo consumo de agua. En función del tipo de proceso y de las medidas de ahorro de agua contempladas, se consumen entre 20 y 100 m³ de agua por tonelada de piel bruta salada procesada. En las curtiembres europeas, el consumo se aproxima más a los 20 m³, mientras que en los países en vías de desarrollo se llega a alcanzar el valor límite superior de 100 m³. Un valor de 60 m³ /t_{phs} aparece señalado en la literatura como consumo medio representativo.

Los datos recogidos en las 5 plantas reflejaron un resultado similar aunque, en cualquier caso, deben ser discutidos y explicados para justificar la generalización propuesta. La curtiembre C (24 m³ /t_{phs}) y la curtiembre A (18,7 m³ /t_{phs}) presentan similares consumos en la Ribera; lo mismo sucede con las curtiembres B (12,5 m³ /t_{phs}), E (14,7 m³ /t_{phs}) y D (11,6 m³ /t_{phs}). Las curtiembres B, D y E trabajan con tecnología de fulón, por lo que su consumo es menor que el de las curtiembres A y C, que funcionan con el sistema de molinete. El consumo medio de agua de la tecnología de fulón es de 13 m³ /t_{phs} (ver Figura 6). Cuando en la Ribera se emplea el sistema de molinete, éste consumo se incrementa hasta 21 m³ /t_{phs} (Figura 7), lo que supone un aumento del 40% con respecto a la tecnología de fulón. Simplemente modificando el sistema empleado en la Ribera puede reducirse el consumo de agua en esta sección en un 40%.

En la sección de Curtido, se emplea la tecnología de fulón en todas las plantas. El consumo medio de esta sección es de 7 m³ /t_{phs} (media de las curtiembres A, B y D).

La sección de Recurtido también consume una cantidad importante de agua. El consumo, conforme a datos de 4 de las plantas, se cifra en torno a los 5 m³ /t_{phs}.

En la sección de Terminaciones no se registra apenas consumo de agua. En las plantas A y C se cuantificó un consumo de 0,3 m³ /t_{phs}.

Existen otras fuentes de consumo en el proceso de curtido que se han englobado bajo la denominación genérica de "otros". Estas fuentes son el agua de alimentación de la caldera, el agua de lavado de planta y el agua de la maquinaria.

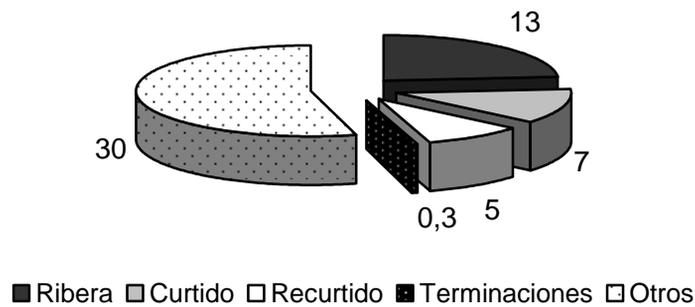


Figura 6: Consumo de agua, con tecnología de fulón en la etapa de Ribera (m³/t_{phs}).

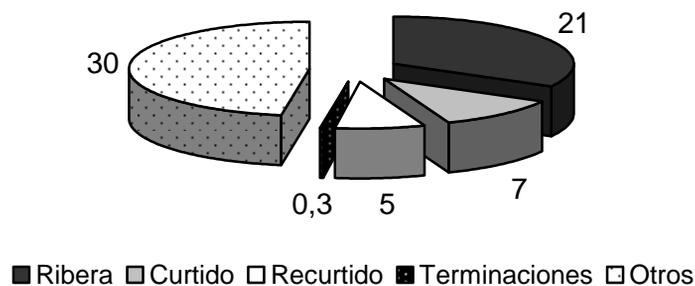


Figura 7: Consumo de agua, con tecnología de molinete en etapa de Ribera (m³/t_{phs}).

Los datos de agua de alimentación de la caldera estaban disponibles en las plantas A y B (5,4 y 4 m³/t_{phs}, respectivamente). Un valor que puede considerarse representativo sería 5 m³/t_{phs}.

El consumo de agua para la limpieza de las instalaciones es generalmente un parámetro de difícil determinación. En las plantas B y C se cuantificó un consumo de 10 m³/t_{phs} y 7 m³/t_{phs}, respectivamente. En la bibliografía se referencian consumos de 10-15 m³/t_{phs}, por lo que 10 m³/t_{phs} parece ser una buena aproximación.

El consumo de agua para la maquinaria del proceso es incluso más difícil de cuantificar. En función de los equipos y de la tecnología, el consumo varía en un

rango muy amplio. Por ejemplo, la curtiembre B presenta un consumo de $22 \text{ m}^3 / t_{\text{phs}}$, de los que la mayoría ($20 \text{ m}^3 / t_{\text{phs}}$) se emplean en la bomba de vacío para la unidad de secado. La planta E continúa empleando aire para el secado, lo que se traduce en una importante reducción del consumo. La curtiembre A tiene un consumo bajo ($5 \text{ m}^3 / t_{\text{phs}}$), mientras que el consumo en la curtiembre C es excesivo ($18,5 \text{ m}^3 / t_{\text{phs}}$, ocasionado por la operación de las máquinas de descarne).

A pesar de que la generalización del consumo de agua por la maquinaria no resulta posible, puede considerarse como valor representativo $15 \text{ m}^3 / t_{\text{phs}}$.

En resumen, puede decirse que el consumo total de agua se mantiene en un rango de $55\text{-}63 \text{ m}^3 / t_{\text{phs}}$, dependiendo de la tecnología (fulón/molinete) empleada en la sección de Ribera.

3.3. Generación de aguas residuales

Los datos de consumo de agua del proceso pueden emplearse para estimar la generación de agua residual. A pesar de que puede haber ligeras oscilaciones en las etapas individuales, se puede asumir que los consumos se corresponden con la generación de efluentes (Figuras 8 y 9).

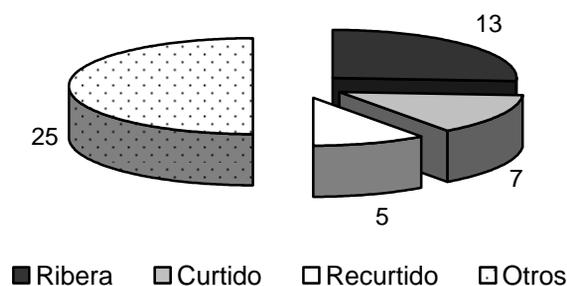


Figura 8: Generación de agua residual, con tecnología de fulón en la Ribera ($\text{m}^3 / t_{\text{phs}}$).

En cualquier caso, es importante mencionar dos particularidades: el agua consumida en el barnizado y terminaciones abandona el proceso en forma de vapor. Lo mismo sucede con el agua que entra a la caldera, que tampoco se cuantificará como efluente del proceso.

En función de la tecnología de la sección de Ribera, en el proceso se generan en torno a $50\text{-}58 \text{ m}^3 / t_{\text{phs}}$. Un 45-50% de estos efluentes no están directamente relacionados con

el proceso, por lo que presentan bajos niveles de contaminación (agua de lavado, agua de maquinaria, etc.). En la sección de Ribera se genera el 25-35% del efluente total y el restante se divide entre las secciones de Curtido y Recurtido ($10 \text{ m}^3 / t_{\text{phs}}$ y $15 \text{ m}^3 / t_{\text{phs}}$, respectivamente).

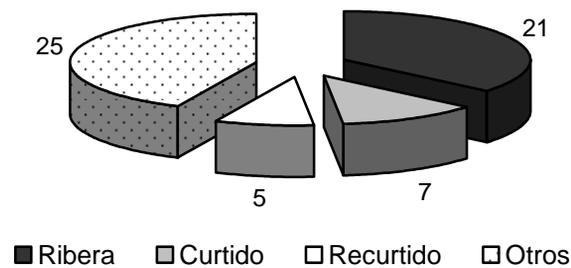


Figura 9: Generación de agua residual, con tecnología de molinete en la Ribera ($\text{m}^3 / t_{\text{phs}}$).

3.4. Generación de residuos sólidos

Se diferencian cuatro tipos de residuos generados en el proceso:

- Sal usada, procedente de las instalaciones de almacenamiento de la piel.
- Pelo y residuos de piel, procedentes de las etapas de remojo y pelambre.
- Descarne, recortes y piel no usada en el proceso, procedentes de las etapas de descarnado y partido (si el partido se realiza en la sección de Ribera).
- Residuo con contenido en cromo: virutas de cuero de la etapa de enrasado, recortes y piel no usada (si el partido se realiza en la sección de Curtido) y el polvo procedente de la etapa de pulido.

La sal residual procedente de las instalaciones de almacenamiento no está directamente vinculada al proceso de producción de cuero. En la curtiembre A se registró una cantidad total de 50 kg de sal residual por cada tonelada de piel procesada. En la curtiembre B la sal usada se recicla en la etapa de piquelado. En función del tipo de pieles a procesar, puede variar la cantidad de sal necesaria para la conservación, y con ella la sal residual generada.

La cantidad mayor de residuos generados en la curtiembre se corresponde con el descarte, las virutas y la piel no usada. A pesar de que la cifra total de estos puede variar ligeramente, suponen entre el 75-80% del residuo total del proceso.

Tres de las plantas analizadas (B, C y E), realizan el partido en estado *wet blue*, por lo que generan una cantidad menor de residuos sin cromo (Figura 10). Esta cantidad varía en un rango de 200-360 kg /t_{phs} (C 200 kg /t_{phs}; E 219 kg /t_{phs} y B 359 kg /t_{phs}. Una generación media de 260 kg /t_{phs} se considera un valor representativo.

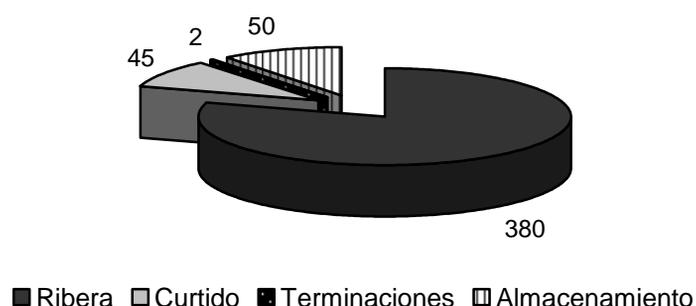


Figura 10: Generación de residuos sólidos, con la etapa de partido en la sección de Curtido (kg /t_{phs}).

La curtiembre C es la única que realiza un tratamiento posterior al residuo de descarte para separar la grasa de las proteínas. Las proteínas permanecen como residuo; se registró un rendimiento de recuperación de grasa de 5%, considerablemente bajo. Empleando 359 kg de recortes y descarte, pueden recuperarse 10 kg de grasa. Como residuo de esta recuperación se obtiene 217 kg, mientras que el resto se descarga con el efluente.

Las curtiembres B y D son las únicas donde el efluente de pelambre/encalado es filtrado antes de ser descargado. La curtiembre C separa sobre 179 kg /t_{phs}, mientras que la D separa solamente 67 kg /t_{phs} (esta cantidad depende del tipo de proceso de pelambre empleado: en la planta B se realiza una destrucción parcial del pelo y en la planta D la destrucción es completa).

A modo de generalización, se puede aceptar una cantidad media de 120 kg /t_{phs} de residuo de pelambre/encalado.

Sumando las cifras de residuo comentadas anteriormente (260 kg /t_{phs} de descarte y recortes y 120 kg /t_{phs} de residuo de pelo), se obtiene un total de 380 kg /t_{phs} de residuo libre de cromo.

Si la etapa de dividido se realiza en la sección de Ribera, la cantidad de residuo libre de cromo se incrementa notablemente (Figura 11).

La curtiembre C genera en torno a 243 kg /t_{phs} de descarte y 441 kg /t_{phs} de piel partida que no continúa el proceso. Esta piel, en el caso de la planta C, constituye un co-producto del proceso, que se vende y por lo tanto no se contabiliza como residuo.

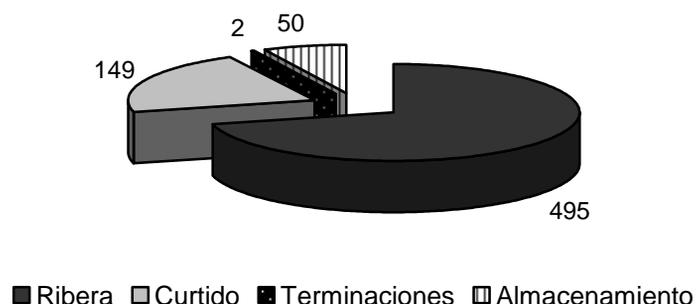


Figura 11: Generación de residuos sólidos, con la etapa de partido en la sección de Ribera (kg /t_{phs}).

Contemplando los datos obtenidos en las otras plantas, 250 kg /t_{phs} parece ser una buena aproximación. La piel dividida que no se procesa supone 100-150 kg /t_{phs}; se considera como valor medio 125 kg /t_{phs}. Considerando los 120 kg /t_{phs}, suman un total de 495 kg /t_{phs} de residuos libres de cromo generados.

Los residuos que contienen cromo son principalmente virutas (35 kg /t_{phs} de virutas y recortes en la planta C; 112 kg /t_{phs} de virutas y 7 kg /t_{phs} de recortes en la planta A; 114 kg /t_{phs} de virutas y 162 /t_{phs} de recortes en la planta B; 17g /t_{phs} de virutas y 37 kg /t_{phs} de recortes en la planta E; 155 kg /t_{phs} de virutas y 22 kg /t_{phs} de recortes en la planta D).

La baja cantidad de virutas registrada en las curtiembre C y E se explica por el hecho de que la piel en estado *wet blue* se divide inmediatamente antes de la etapa de enrasado. El motivo de la elevada generación de la planta C parece residir en los equipos empleados, así como el tipo de producto deseado. Asumiendo que las plantas C y E son representativas de un proceso con la etapa de dividido en la sección de

Curtido, una generación media de virutas y recortes de 45 kg /t_{phs} puede ser representativa.

Cuando la etapa de dividido tiene lugar en la sección de Ribera (plantas A y D), la generación de sólidos con contenido en cromo es mucho más elevada. La media de estas dos plantas es de 149 kg /t_{phs}.

En función del proceso, los equipos y el producto deseado, la cantidad de polvo de pulido pasar de ser despreciable (planta B) a alcanzar incluso una generación de 18 kg /t_{phs} (planta C). Una cantidad media de 2 kg /t_{phs} puede ser una buena aproximación (1 kg /t_{phs} planta A y 3,3 kg /t_{phs} planta D).

En resumen, se podría afirmar que, para un proceso con la etapa de dividido en la sección de Ribera (ver Figuras 3 y 11), se genera un total de 696 kg /t_{phs}, de los cuales 50 kg son residuos de sal usada (7%), 459 kg residuos libre de cromo (71%) y 151 kg residuos con contenido en cromo (21%). Si la etapa de dividido se realiza en la sección de Curtido (Figuras 4 y 10), la cantidad total de residuo sólido puede reducirse un 30%, hasta generar tan sólo 477 kg /t_{phs}.

La cantidad de sal permanece constante (50 kg, 11% del total), se generan aproximadamente 380 kg de residuos libre de cromo (80%) y 47 kg residuos con contenido en cromo (9%).

3.5. Balance global de materia

El objetivo de este trabajo ha sido comparar los datos de entradas y salidas del proceso registrados a la hora de realizar los balances de materia en 5 plantas analizadas (Konrad et al. 2001).

Siempre que fue posible, se calcularon los valores medios obtenidos para proporcionar una referencia general de los consumos. Se trazaron dos escenarios ideales, uno de ellos representado los valores más bajos y el otro los más elevados:

- El Escenario 1 representa el proceso de curtido, tal y como se muestra en las Figuras 3 y 4, con la etapa de partido en la sección de Ribera y tecnología de molinete en esta misma sección. Se corresponde con los consumos registrados más elevados (Figura 12).
- El Escenario 2 representa el proceso de curtido, tal y como se muestra en las Figuras 3 y 4, pero con la etapa de partido en la sección de Curtido y tecnología de fulón en la sección de Ribera. Las diferencias con respecto al Escenario 1 se traducen en una reducción significativa del consumo de agua y la generación de residuos sólidos. Se corresponde con los más bajos consumos registrados (Figura 13).

Escenario 1

A partir de una tonelada de piel bruta salada se obtienen aproximadamente 500 kg de producto, sin hacer distinción entre cuero flor, cuero partido o *wet blue*. El tipo de

producto depende de los requisitos del mercado. La planta E presenta un rendimiento muy superior a la media; este rendimiento se explica por el hecho de que en la planta se utilizan las virutas y la piel partida para la fabricación de zapatos que ellos mismos manufacturan, por lo que convierten en producto algo que es un residuo para otras plantas.

Por cada tonelada de piel se requieren 63 m^3 de agua, de la que el 50% no se consume directamente en el proceso (maquinaria, lavado de planta y alimentación de la caldera). Implementando medidas de prevención y alternativas de reciclado y reutilización se detecta un alto potencial de ahorro. El 33% del consumo se agua corresponde a la Ribera. El ahorro que supone el cambio de tecnología de molinete a fulón se discutirá posteriormente en el Escenario 2. En torno a un 10% del consumo de agua está asociado a las secciones de Curtido y Recurtido. El consumo de la sección de Terminaciones es despreciable.

La entrada de 63 m^3 de agua se corresponde con una salida de 58 m^3 . De esta salida, el 44% es agua ligeramente contaminada, procedente de la maquinaria y del lavado de la planta. En torno al 20% del agua residual del proceso está potencialmente contaminada con cromo (efluentes de las secciones de Curtido y Recurtido). El 36% del efluente, generado en la sección de Ribera, presenta un alto contenido en materia orgánica y está parcialmente contaminado con sulfuros.

Se emplean 442 kg de productos químicos por cada tonelada de piel procesada. Las secciones de mayor consumo son las de Curtido ($187 \text{ kg /t}_{\text{phs}}$, 42% del proceso) y Recurtido ($149 \text{ kg /t}_{\text{phs}}$, 34% del proceso). La Ribera y Terminaciones consumen cada una unos $55 \text{ kg /t}_{\text{phs}}$ (12% del total). De la generación total de residuos sólidos ($696 \text{ kg /t}_{\text{phs}}$), el 21% contiene cromo (piel partida, recortes, polvo de lijado y mayoritariamente virutas); el 7% es sal usada para la conservación de las pieles en las instalaciones de almacenamiento; el 71% se corresponde con residuo libre de cromo (descarne, piel no usada, recortes y residuo de pelo).



Figura 12: Balance global de materia – Escenario 1.

Escenario 2

En este escenario se obtiene la misma cantidad de producto por tonelada de piel procesada que en el Escenario 1. El ahorro en consumo de agua que supone el cambio de tecnología en la sección de Ribera, de sistema molinete a fulón, asciende a 8 m^3 .

Esto representa una reducción del 40% del consumo de agua en la sección de Ribera y una reducción total de 13% en el consumo global del proceso. El consumo global en este escenario es de $55 \text{ m}^3 / t_{\text{phs}}$ (Figura 13).

El 54% del agua consumida no está directamente relacionada con el proceso (maquinaria, lavado de planta y alimentación de la caldera). El 24% se consume en la Ribera, el 13% en el Curtido y el 9% en el Recurtido. El consumo en Terminaciones, como se comentaba anteriormente, es despreciable. La entrada de 55 m^3 de agua se corresponde con una salida de 50 m^3 de agua residual. Un 50% del efluente está ligeramente contaminado, el 24% contiene potencialmente cromo (Curtido y Recurtido) y el 26% (Ribera) presenta un alto contenido en materia orgánica y está parcialmente contaminado con sulfuros.

El consumo de productos químicos es similar al registrado en el Escenario 1 ($442 \text{ kg} / t_{\text{phs}}$).



Figura 13: Balance global de materia – Escenario 2.

La cantidad de residuos sólidos se reduce desde los 696 kg obtenidos en el Escenario 1 hasta 477 kg generados por tonelada de piel en este escenario, lo que significa una reducción del 30%. El residuo con contenido en cromo se puede reducir hasta un 70% al realizar el dividido justo antes de la etapa de enrasado; de este modo el *wet blue* posee un espesor mucho más uniforme y, por lo tanto, se obtienen menos virutas al igualar la superficie en el enrasado. Además, la piel que se separa en el dividido y que no continúa el proceso –muy delgada y poco útil para productos valiosos– puede ser comercializada como producto de menor valor. El residuo libre de cromo se puede reducir hasta en un 25% (no se genera residuo de piel dividida en la Ribera). En cifras globales, en torno al 80% del residuo generado está libre de cromo (pelo, descarte y recortes), el 10% es sal gastada y el 10% residuo con contenido en cromo (virutas, recortes, piel partida no usada y polvo de lijado).

4. CONCLUSIONES

La sistematización de los balances de materia del proceso de curtido (datos de entradas y salidas), a partir de la caracterización cuantitativa y cualitativa de las 5 plantas analizadas, permitió definir dos modelos de proceso de curtido. Se calcularon

los consumos medios de agua y productos químicos, así como la generación de residuos sólidos y agua residual. A pesar de que los dos escenarios definidos representan el proceso, tal y como se desarrolla en la mayoría de las curtiembres (especialmente en países en vías de desarrollo), los datos obtenidos en una planta singular podrán presentar variaciones con respecto a estos valores medios. La sistematización y generalización de los datos no es una tarea sencilla. Los valores que se suscriben en esta contribución deben ser considerados como valores medios orientativos. En cualquier caso, estos valores pueden ser de gran ayuda a la hora de evaluar el potencial de prevención de la contaminación, las oportunidades de reciclaje o reutilización y el tratamiento de corrientes individuales de residuo. En todas las curtiembres analizadas se detectó un alto potencial de reducción de la contaminación mediante sencillas alternativas de prevención.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por el proyecto europeo INCO-DC N° ERB IC18-CT98-0286 “Reduction of environmental impacts of leather tanneries (EILT)” y el programa de Acciones Integradas España-Austria (Ref: HY 2002-2004).

REFERENCIAS

Aloy M (1993) Introduction to Cleaner Leather Production Methods – Prospects and Constraints. United Nations Industrial Development Organisation

Andres H (1991) Branchenkonzept für die lederzeugenden Betriebe Österreichs. Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie (Herausgeber), Wien

Herfeld H, Felkes L (1990) Bibliothek des Leders Band 8 – Ökologische Probleme der Lederindustrie. Umschau Verlag. ISBN: 3-524-82009-3.

Konrad C, Lorber KE, Méndez R, López J, Muñoz M, Hidalgo D, Bornhardt C, Torres M, Rivela B (2002) Systematic analysis of material fluxes at tanneries. J Soc Leath Tech Ch 86: 18-25

UNEP/IEO (1991) Tanneries and the Environment, a technical guide. Technical report series No. 4, first edition

UNIDO/UNEP (1991) Audit and Waste reduction Manual for Industrial Emissions and Wastes. Technical report series No. 7: 15-27

USEPA. Introduction to Pollution Prevention. <http://www.epa.gov>

Winters D (1984) Techno-Economic Study on Measures to Mitigate the Environmental Impact of the Leather Industry, Particularly in developing Countries. United Nations Industrial Development Organisation

CARACTERIZACIÓN AMBIENTAL DE UNA PLANTA DE CURTIDOS

Beatriz Rivela¹, Cristian Bornhardt², Karl E. Lorber³, Gladys Vidal⁴ y Ramón Méndez¹

¹Departamento de Ingeniería Química. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. c/Lope Gómez de Marzoa, s/n. E-15782 Santiago de Compostela, España.

²Departamento de Ingeniería Química. Universidad de La Frontera. Casilla 54-D, Temuco, Chile.

³Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik Montanuniversität Leoben Peter-Tunner-Straße 15 A- 8700 Leoben (Austria)

⁴Centro de Ciencias Ambientales EULA-Chile, Universidad de Concepción, Casilla 160-C. Concepción, Chile.

1. INTRODUCCIÓN

Las plantas de curtido en Latinoamérica pertenecen generalmente al grupo de la pequeñas y medianas empresas (PYMEs). Muchas de ellas crean severos problemas ambientales, emitiendo aguas residuales altamente contaminadas, residuos sólidos de diferente naturaleza y emisiones gaseosas.

Hoy en día, la supervivencia y crecimiento de este tipo de industrias está condicionada a la eficiencia del proceso y a su capacidad de adaptación a un entorno donde cada vez impera de modo más enérgico el concepto de sostenibilidad ambiental.

Para poder plantear una solución a la problemática ambiental de la industria de curtidos se hace necesaria una exhaustiva caracterización (flujos de entrada y salida, parámetros físico-químicos, etc.) y la optimización de la gestión de residuos generados en el proceso.

Con este objetivo, se seleccionó una planta de curtidos chilena, para profundizar en el análisis de los flujos de entrada y salida de las etapas de Ribera, Curtido y Recurtido (Rivela et al. 2004).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La planta analizada, emplazada en la 9ª Región de Chile, procesa piel de vacuno para la fabricación de calzado, empleando un proceso convencional de curtido al cromo mediante las etapas de Ribera, Curtido y Recurtido.

En la Figura 1 se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso y los diferentes efluentes líquidos, residuos sólidos y productos generados.

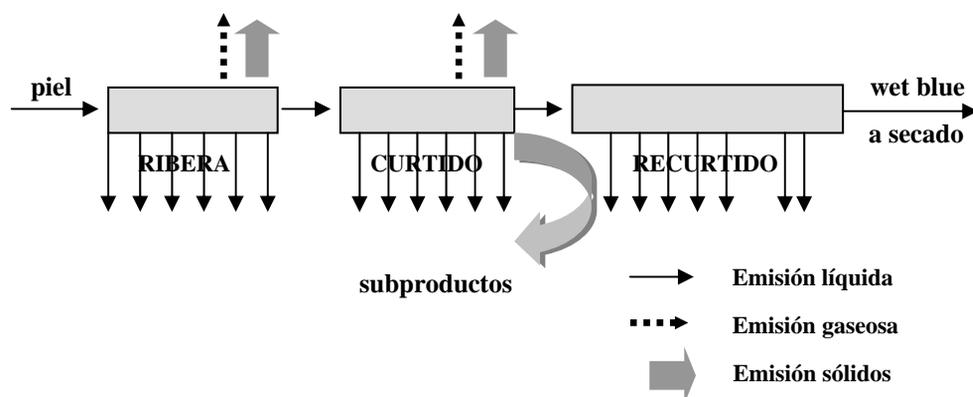


Figura 1: Esquema del proceso

2.1. Balances de Materia

Los balances de materia para las etapas de Ribera, Curtido y Recurtido se elaboran a partir de los datos obtenidos durante un período representativo de 6 meses. Se efectuó el seguimiento completo de cuatro series de producción, cuantificando los volúmenes de agua adicionados en cada etapa y las cantidades de aditivos, tomando muestras puntuales de vertido en cada descarga. Se tomaron asimismo muestras de cuero para poder evaluar su humedad y contenido en cromo en cada una de las diferentes etapas.

2.2. Métodos Analíticos

Los análisis físico-químicos fueron realizados conforme a la metodología descrita en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA 1989).

Los parámetros analizados para la caracterización de las corrientes se resumen a continuación en la Tabla 1.

2.3. Bioensayos de toxicidad

Se determinó la toxicidad acuática de algunas corrientes mediante la exposición de *Daphnia pulex* durante un periodo de 24 h, conforme al proceso descrito en Cooman et al. (2003). Los organismos se obtuvieron de cultivos “*in house*”, mantenidos conforme a lo descrito por la EPA (1993). La concentración media letal a las 24 h (LC₅₀) se calculó empleando el método de Probit o de Spearman-Kärber, en función del rango.

Tabla 1: Parámetros analizados y sus correspondientes unidades.

PARAMETROS		UNIDAD	
pH		pH	
Demanda Química de Oxígeno	DQO		mg/L
Demanda Bioquímica de Oxígeno	de DBO ₅		mg/L
Sólidos Totales	ST		mg/L
Sólidos Volátiles	SV		mg/L
Sólidos Suspendidos Totales	SST		mg/L
Sólidos Suspendidos Volátiles	SSV		mg/L
Sólidos Sedimentables	SD		mL/L
Nitrógeno Total	NTK		mg/L
Nitrógeno Amoniacal	NH ₄ ⁺		mg/L
Sulfuro	S ²⁻		mg/L
Sulfato	SO ₄ ²⁻		mg/L
Cromo Total	Cr		mg/L
Cromo Hexavalente	Cr ⁶⁺		mg/L
Aceites y Grasas	Ay G		mg/L
Poder Espumógeno	PE		Mm
Cloruro	Cl ⁻		mg/L
Color Aparente			UPt-Co
Fósforo Soluble	P		mg/L

3. RESULTADOS

En la Tabla 2 se muestra la nomenclatura que se le ha asignado a cada una de las corrientes que forman parte del proceso. Las corrientes de alimentación han sido designadas con una A, mientras que los vertidos se distinguen por la letra V. Es importante diferenciar entre corrientes de proceso y corrientes de lavado. Para que esta diferenciación resulte más sencilla se han identificado las corrientes correspondientes a etapas de lavado con una L, de forma que la alimentación del lavado se designará AL y el vertido VL.

La Ribera engloba las etapas 1 y 2 de la Tabla 2. En el Curtido se incluyen las etapas 3, 4, 5, 6 y 7, correspondiendo el término de Recurtido a la etapa 8. Es importante diferenciar entre el baño de curtido (etapa 6) y el término "curtido" cuando es empleado de forma genérica para referenciar un conjunto de etapas del proceso (en este trabajo denominado de forma genérica "Sección de Curtido").

Tabla 2: Identificación de corrientes.

ETAPA	SUBETAPA	ALIMENTACIÓN	VERTIDO
1. REMOJO	1 ^{er} Lavado	AL1.1	VL1.1
	2 ^o Lavado	AL1.2	VL1.2
	Remojo	A1	V1
2. PELAMBRE	1 ^{er} Lavado	AL2.1	VL2.1
	Pelambre	A2	V2
	Lavado final	AL2.2	VL2.2
3. DESCARNE	1 ^{er} Lavado	AL3.1	VL3.1
	2 ^o Lavado	AL3.2	VL3.2
4. DESENCALADO	Desencalado	A4	V4
	Lavado	AL4	VL4
5. PIQUELADO	Piquelado	A5	-
6. CURTIDO	Curtido	-	V6
7. DESAGUADO	Desaguado	-	V7
8. RECURTIDO Y TEÑIDO	1 ^{er} Lavado	AL8.1	VL8.1
	1 ^{er} Recurtido	A8.1	V8.1
	2 ^o Lavado	AL8.2	VL8.2
	2 ^o Recurtido	A8.2	V8.2
	Lavado intermedio	AL8.3	VL8.3
	Teñido	A8.3	V8.3
	Lavado final	AL8.4	VL8.4

3.1. Balance de Materia por Etapas

Se ha calculado el balance de materia de cada una de las etapas del proceso, tomando como base de cálculo una tonelada de piel bruta salada. En las figuras que se adjuntan

a continuación aparece detallada, para cada etapa, la entrada de materiales (productos químicos y agua) y las correspondientes descargas, ya sean en estado líquido, para las que se indica el volumen total y el contenido en sólidos, o en estado sólido, señalando la naturaleza del residuo y la cantidad del mismo (Figuras 2, 3, y 4). Se utilizó la nomenclatura definida con anterioridad para las descargas, identificando cada etapa con su vertido correspondiente. La información que se incluye entre etapa y etapa, refleja la cantidad total de cuero que continúa a la etapa siguiente.

Comparando los resultados obtenidos para la etapa de Ribera (Figura 2) con otros trabajos previamente realizados (Konrad et al., 2002), se observa que la planta presenta un elevado consumo de productos químicos (61 kg/t_{phs}) con respecto a otras curtiembres de tecnología similar (45 kg/t_{phs}). Sin embargo, el consumo de agua registrado (10,5 m³/t_{phs}) es considerablemente inferior (13 m³/t_{phs}). La cantidad de grasas extraídas en el descarnado mecánico (219 kg/t_{phs}) se encuentra dentro del rango comúnmente referenciado (200-360 kg/t_{phs}).

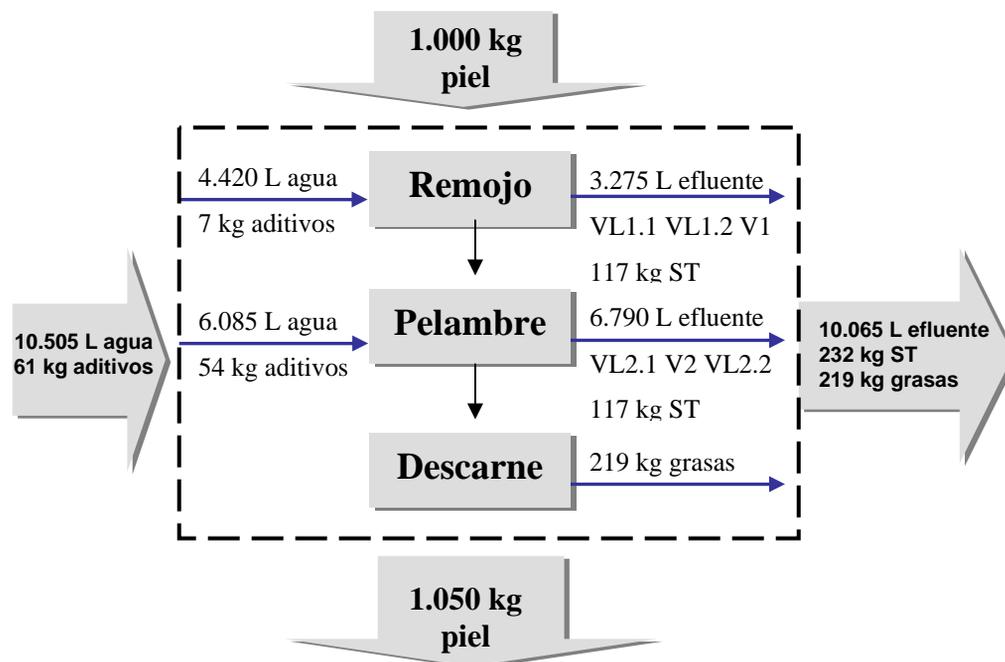


Figura 2: Balance de materia de la etapa de Ribera.

Una vez realizado el descarne, las pieles se reintroducen en el fulón. La cal remanente es eliminada y se disminuye el pH del baño con el objetivo de acondicionar las pieles para su posterior curtido.

El cuero, ya desaguado, es dividido inmediatamente, por lo que el resultado es una piel flor de espesor relativamente uniforme. Esto hace que la cantidad de virutas obtenidas como residuo en el proceso de rasurado sea sensiblemente inferior. En cualquier caso, la cantidad de recortes que, paralelamente al dividido, se le aplican a las pieles, hace que el residuo total generado en la etapa de curtido sea superior al referenciado por Konrad et al. (2002), tal como se observa en la Figura 3.

En cuanto al consumo de productos químicos ($185 \text{ kg/t}_{\text{phs}}$) y de agua ($7 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{phs}}$), los resultados obtenidos son coherentes con los valores previamente establecidos.

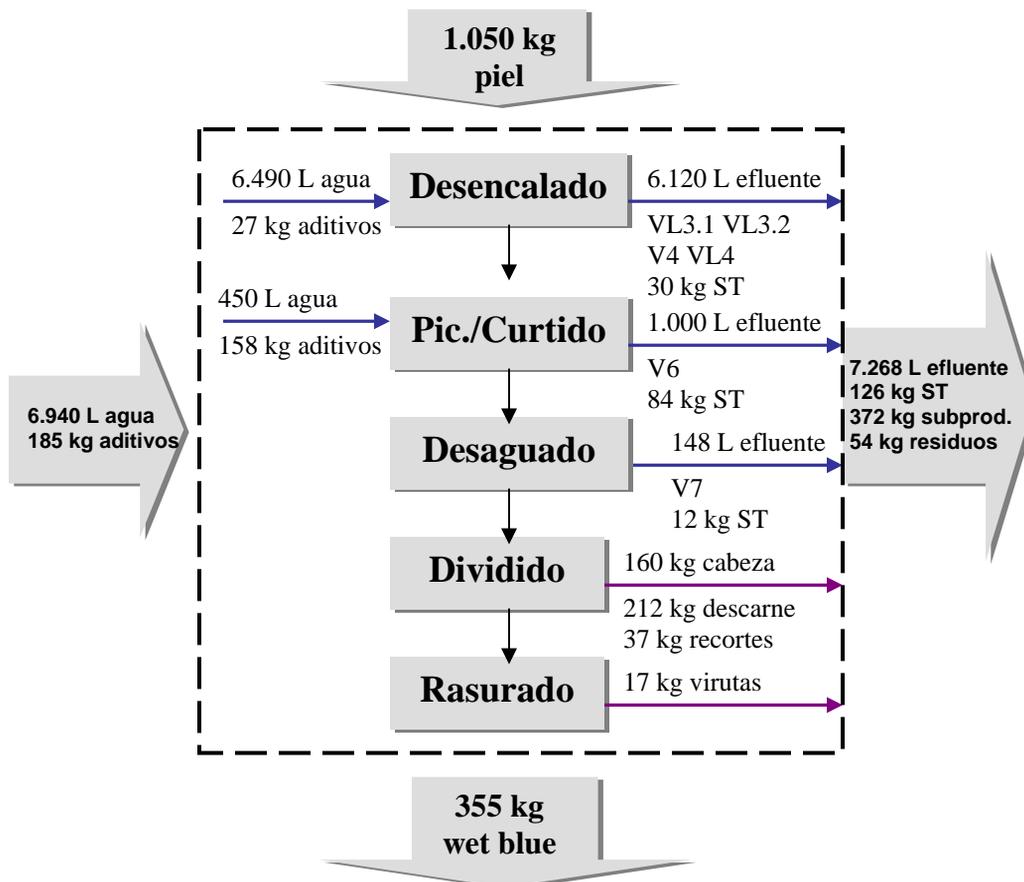


Figura 3: Balance de materia de la etapa de Curtido.

Resulta muy complejo preestablecer el consumo de productos químicos en la etapa de Recurtido y Teñido; generalmente en esta etapa residen las grandes diferencias entre las plantas de fabricación de cuero, tanto en la secuencia como en el tipo de productos aditivos seleccionados. Frente a un consumo medio registrado en otras plantas de 149

kg/t_{phs}, en la instalación evaluada se consumen solamente 105 kg/t_{phs} (Figura 4), aunque la heterogeneidad de los productos adicionados hace que esta comparación directa no resulte demasiado ilustrativa. Con respecto al consumo de agua, la planta presenta un consumo similar al consumo medio característico de esta etapa (5 m³/t_{phs}).

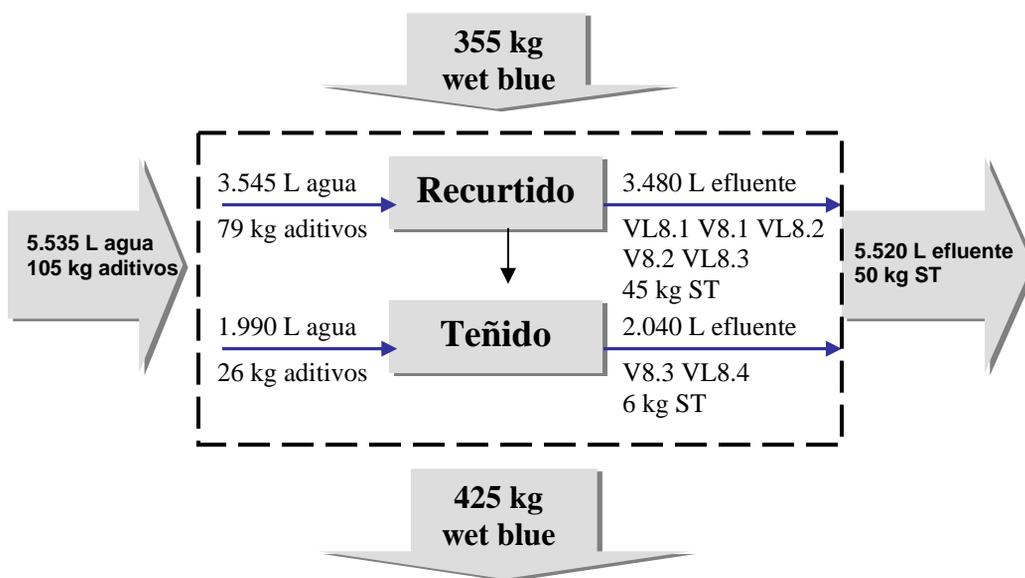


Figura 4: Balance de materia de la etapa de Recurtido y Teñido.

3.2. Balance de Materia Global

A modo de resumen, la Figura 5 muestra el balance global del proceso analizado (Ribera, Curtido y Recurtido). Estableciendo como base de cálculo el procesamiento de 1 t_{phs}, se observa que solamente 425 kg de *wet blue* serán conducidos a las etapas finales de Secado y Terminaciones. En el procesado se consumen aproximadamente 23 m³ de agua y son necesarios 351 kg de aditivos químicos. Las descargas líquidas ascienden a 22,9 m³ con un contenido total en sólidos de 408 kg. Finalmente, por cada tonelada se generan 372 kg de subproductos, principalmente destinados a la fabricación de suelas y de forro para guantes o similares y 273 kg de residuos sólidos, básicamente grasas y recortes de cuero ya curtido.

Es interesante señalar el elevado rendimiento que la integración vertical de la empresa proporciona a la planta. La misma empresa fabrica calzado a partir del cuero procesado, posibilitando que elementos como los recortes y el cuero descarnado, que constituirían un residuo en otras factorías, puedan ser incorporados a la línea de producción de calzado. Este factor hace que en la planta analizada sólo se registre una generación de residuos sólidos de 273 kg/t_{phs}, claramente inferior al valor medio de

427 kg/t_{phs} indicado por Konrad et al. (2002) para la obtención de cuero mediante tecnología similar (empleo de fulones en las etapas acuosas y dividido de la piel en la etapa de curtido).

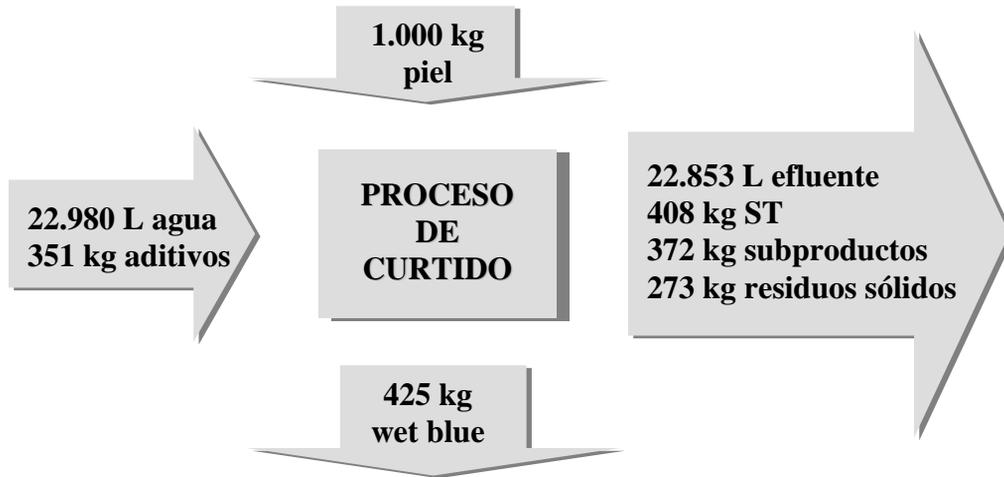


Figura 5: Balance de materia global del proceso de curtido.

La Figura 6 muestra la distribución por etapas del consumo de agua y productos químicos, así como la generación de agua residual y residuos sólidos.

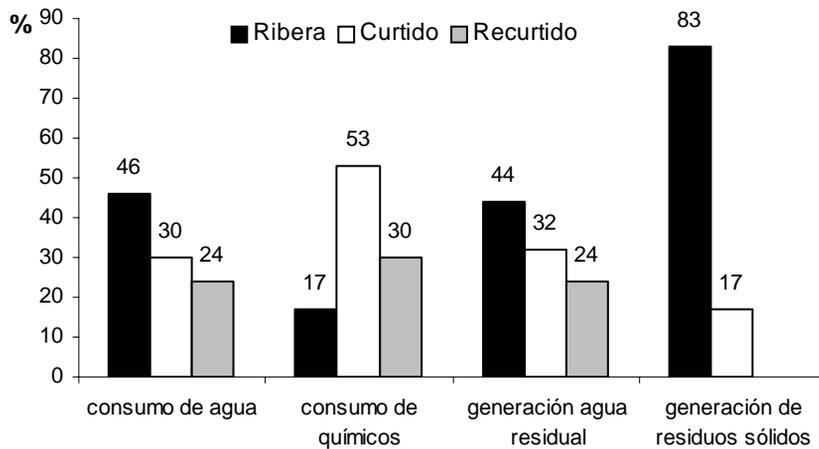


Figura 6: Distribución del consumo de agua, productos químicos y generación de agua residual y residuos sólidos.

3.3. Consumo de Agua

Con respecto al consumo de agua, las etapas de Ribera y Curtido constituyen las fases más significativas del proceso. Las etapas finales del proceso (no caracterizadas en este trabajo) suponen una mínima contribución al consumo total, empleando alrededor de $0,3 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{phs}}$ (Konrad et al. 2002). Existe un amplio margen de variación en el consumo de agua de diferentes plantas de curtido, fundamentalmente ligado al tipo de tecnología y a las condiciones de trabajo (Tünay et al. 1995). El límite superior referenciado para países en vías de desarrollo alcanza los $100 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{phs}}$ (Winters 1984); sin embargo, los resultados de Konrad et al. (2002) indican que el valor medio representativo puede verse reducido hasta $55 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{phs}}$. En la planta de análisis se ha observado un consumo medio de $23 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{phs}}$. Esta diferencia está justificada por varios motivos: en primer lugar, la descarga de los efluentes generados en las etapas acuosas se realiza directamente sobre el suelo, cumpliendo una función de lavado que en otras plantas se realiza mediante la adición de agua fresca (en torno a $10 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{phs}}$) (Aloy 1993); por otra parte, la unidad de secado funciona con aire en lugar de utilizar una bomba de vacío, lo que se traduce en una significativa reducción del consumo de agua. Konrad et al. (2002) señalaban que el consumo de agua de la planta asociado con actividades involucradas directamente en el proceso era de $25,85 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{phs}}$, cantidad similar a la obtenida en el análisis de la planta de estudio. Este valor también entra dentro del rango de $21,4\text{-}29,75 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{phs}}$ señalado por (Tünay et al. 1999). Es muy importante tener presente que el agua empleada en las etapas de lavado representa el 73% del consumo total, por lo que la optimización de lavados constituirá una interesante medida de prevención y reducción de la contaminación.

3.4. Consumo de productos químicos

A lo largo del proceso de curtido se emplea una gran variedad de productos químicos. Todos ellos son añadidos en relaciones de peso (porcentajes) establecidas en base al peso de la piel. Bactericidas, surfactantes y ceniza de sosa son aditivos característicos de la etapa de Ribera. El Na_2S es el principal agente en el proceso de eliminación de pelo. La cal se añade en exceso para obtener una solución saturada. La cal residual se elimina con sulfato de amonio, principal fuente del N-NH_4^+ presente en el agua residual. Enzimas y bisulfato de sodio se añaden en la etapa de Curtido, previamente al sulfato de cromo (agente curtiente). Finalmente, en la etapa de Recurtido y Teñido se utilizarán engrasantes y tintes.

El mayor consumo de productos químicos se registra en la etapa de Curtido (Figura 6). La bibliografía apunta a un consumo medio global del proceso de $391 \text{ kg}/\text{t}_{\text{phs}}$ (Konrad et al. 2002), ligeramente superior al de la planta ($351 \text{ kg}/\text{t}_{\text{phs}}$). Un valor indicativo para las etapas finales, no caracterizadas, sería $51 \text{ kg}/\text{t}_{\text{phs}}$.

3.5. Generación de Aguas Residuales y Residuos Sólidos

La generación de aguas residuales y residuos sólidos en el proceso son dos factores que deberán ser detenidamente analizados. En la Figura 6 puede verse la distribución de la generación de corrientes de vertido en las tres etapas. Esta generación está claramente correlacionada con la distribución del consumo. La distribución en las tres etapas (44% Ribera, 32% Curtido y 24% Recurtido) es coherente con el patrón indicado en bibliografía (Konrad et al., 2002).

En el proceso se generan un total de 273 kg/t_{phs} de residuos sólidos. Los residuos de almacenamiento de las pieles (sal ya usada) y de las etapas finales (Secado y Terminaciones) no fueron caracterizados. Un valor indicativo para la sal residual es 50 kg/t_{phs} y 2 kg/t_{phs} para los residuos de las últimas etapas. La distribución de la generación de residuos sólidos en las tres etapas se muestra en la Figura 6. La etapa de Ribera, incluyendo el almacenamiento, genera el 83% del total de los residuos, mientras que el Curtido produce el 17% restante. Es importante señalar que éste 17% generado en el Curtido contiene cromo en diferentes proporciones y será necesario considerar su reciclado o bien unas adecuadas condiciones de gestión y tratamiento.

3.6. Análisis de la contaminación potencial

A continuación se presentan los resultados de la caracterización de las emisiones del proceso, que permiten evaluar el impacto ambiental que provocan y constituyen la base para la formulación de las propuestas de mejora.

Aguas Residuales: Generación y Caracterización

La caracterización de las aguas es un prerequisite indispensable para el análisis de su carácter contaminante y el planteamiento de la estrategia de gestión y tratamiento; esta caracterización debe ser especialmente exhaustiva en el caso de la industria de curtido, donde las diferentes actividades llevan asociadas aguas residuales que presentan gran heterogeneidad (Ates et al. 1997).

Los resultados obtenidos en la caracterización de los vertidos se resumen en la Tabla 3, que refleja los valores medios de los nueve parámetros críticos asociados a cada corriente y el intervalo correspondiente de variación.

Se observa que las corrientes de Ribera presentan elevadas concentraciones de carga orgánica. La demanda química de oxígeno (DQO) llega a alcanzar valores de 18 y 13 g/L en las corrientes de vertido V2 y V1, respectivamente.

Tabla 3: Caracterización de las diferentes corrientes de aguas residuales.

EFLUENTE	Q (L/t _{phs})	pH	DQO (mgO ₂ /L)	DBO ₅ (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	SD (mg/L)	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cr Total (mg/L)	S ⁻² (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	
Ribera	VL1.1	1.315	6,70 (6,6-6,9)	6.570 (3.975-10.490)	2.450 (1.100-4.030)	2.725 (1.500-3.730)	7.50 (4-10)	86 (30-115)	0	<0.003	150 (100-190)
	VL1.2	1.120	6,80 (6,7-6,9)	2.510 (1.830-2.890)	985 (390-1.700)	1.175 (860-1.400)	3 (2-4)	33 (13-50)	0	<0.003	80 (60-90)
	V1	840	8,14 (7,5-8,7)	12.640 (10.400-13.780)	4.010 (2.870-4.800)	3.400 (2.900-4.140)	39.2 (1-150)	177 (22-360)	0	2.72 (2,3-3,0)	430 (350-530)
	VL2.1	1.115	7,81 (7,2-8,3)	5.030 (3.000-7.300)	1.710 (650-2.260)	1.310 (1.100-1.500)	16,0 (1-60)	78 (3-130)	0	1.19 (0,5-2,6)	73 (35-110)
	V2	1.275	12,28 (12,0-12,7)	18.075 (8.400-25.600)	6.565 (1.530-16.600)	12.625 (3.300-28.000)	292.50 (150-450)	117 (18-210)	0	659.30 (20-2.150)	228 (90-450)
	VL2.2	4.400	11,58 (10,3-12,5)	5.910 (870-14.850)	1.370 (100-3.800)	1.515 (90-3.200)	36,0 (3-80)	37 (9-70)	0	186.49 (1-395)	156 (85-300)
	Curtido	VL3.1	2.000	11,78 (11,7-11,8)	1.140 (970-1.300)	350 (290-420)	520 (510-540)	2,0 (1-3)	25 (15-30)	0	35 (18-50)
VL3.2		1.925	11,80 (11,7-11,9)	1.770 (1.530-1.810)	650 (610-680)	255 (225-270)	<0,5	15 (10-20)	0	5 (3-7)	175 (172-177)
V4		1.000	8,63 (8,5-8,8)	3.240 (2.650-3.580)	1.125 (985-1.130)	610 (400-880)	<0,50	1.258 (1.100-1.600)	0	0,31 (0,22-0,38)	9.030 (7.800-10.200)
VL4		1.195	8,59 (8,4-9,0)	1.105 (725-1.450)	370 (275-500)	220 (140-275)	<0,5	520 (350-670)	0	0,070 (0,02-0,09)	2.695 (1.750-6.630)
V6		1.000	3,65 (3,5-4)	7.150 (6.600-7.500)	1.900 (790-4.100)	770 (560-1.040)	35,0 (20-60)	245 (190-330)	4.950 (3.250-6.100)	0,022 (0,003-0,060)	35.200 (27.500-40.000)
V7		148	3,72 (3,6-3,8)	5.315 (4.300-6.700)	1.165 (730-1.800)	900 (800-1.070)	22,0 (6-45)	236 (100-310)	1.510 (1.150-2.100)	0,030 (0,003-0,080)	43.670 (28.500-64.500)
Recurtido		VL8.1	700	3,30 (3,1-3,5)	1.450 (1.270-1.850)	280 (80-480)	450 (190-710)	60,0 (4-100)	60 (3-100)	1.492 (1.350-2.250)	0,09 (0,03-0,19)
	V8.1	500	3,60 (3,5-3,7)	2.900 (2.300-3.400)	790 (590-1.000)	650 (520-830)	25,0 (15-40)	42 (25-85)	1.800 (1.350-2.250)	0,060 (0,003-0,120)	7.300 (6.600-8.400)
	VL8.2	540	4,10 (3,7-4,2)	835 (390-1.830)	190 (70-450)	160 (80-320)	5,0 (1-10)	17 (8-40)	550 (220-1.250)	0,032 (0,030-0,110)	2.250 (1.200-4.500)
	V8.2	740	3,90 (3,6-4,1)	14.770 (10.100-18.500)	2.000 (1.690-2.100)	1.600 (1.100-2.300)	14,0 (6-35)	170 (85-230)	230 (50-440)	0,91 (0,18-1,45)	10.350 (8.800-12.800)
	VL8.3	1.000	4,20 (3,8-4,6)	4.600 (1.600-8.950)	680 (400-900)	620 (235-1.490)	2,0 (1-4)	75 (20-135)	65 (25-105)	0,19 (0,07-0,28)	3.000 (1.900-4.600)
	V8.3	1.140	4,11 (3,5-4,4)	7.350 (990-15.100)	1.400 (295-2.200)	350 (65-650)	<0,5	35 (15-60)	55 (25-100)	0,21 (0,05-0,39)	2.200 (330-3.900)
	VL8.4	903	4,00 (3,6-4,2)	1.230 (440-2.500)	210 (140-260)	160 (30-370)	<0,5	11 (4-20)	15 (9-25)	0,21 (0,14-0,28)	510 (150-975)

El efluente de piquelado y curtido (V6) alcanza una concentración media de 7.150 mg/L y, en la etapa final de Recurtido, la corriente identificada como V8.2 vuelve nuevamente a elevar el valor de DQO hasta 14.770 mg/L. Genshow et al. (1996) referencian valores de DQO entre 0,86 y 30,5 g/L para el efluente global en un estudio que involucraba tres plantas de curtido diferentes. En el estudio se observó una gran variabilidad en los parámetros muestreados. Valores similares fueron encontrados por Jochimsen y Jekel (1997). Kabdasli et al. (1993), analizaron 100 plantas de curtido, de las cuales obtuvieron valores para el efluente global entre 4,77 y 6,40 g/L. Es importante señalar que la fracción orgánica de las aguas residuales presenta baja biodegradabilidad (Genshow and Hegemann 1993; Visser et al. 1993).

Una vez efectuados los primeros lavados de la piel, el pH de las corrientes de vertido de la etapa de Ribera asciende hasta valores eminentemente básicos hasta el momento de efectuar el desencalado, donde desciende hasta 8,6 (vertido V4). La acidificación necesaria para el curtido comienza en el piquelado en el que se alcanzan valores de pH por debajo de 4 (vertido V6). Desde ese momento, las corrientes de salida presentan valores que oscilan entre 3,3 y 4,2. La variabilidad del pH en las corrientes hace necesaria una etapa de neutralización.

Las concentraciones de cromo más elevadas fueron obtenidas en las corrientes de curtido V6 (4,95 g Cr/L) y desaguado V7 (1,50 g Cr/L). Los efluentes procedentes de la etapa de Recurtido presentan valores ligeramente inferiores de concentración de Cr total: 1,49 g Cr/L en el vertido VL8.1 y 1,80 g Cr/L en el vertido V8.1, respectivamente. Prácticamente todos los datos que se presentan en la bibliografía aparecen referidos al efluente global. Kabdasli et al. (1993) muestran valores en un rango de 367-1.329 mg Cr/L; Genshow et al. (1996) valores entre 0,4-837 mgCr/L; Ates et al. (1997) valores entre 45-236 mgCr/L.

Los efluentes de Ribera suponen una importante fuente contaminante, no sólo en términos de materia orgánica sino también con respecto a su contenido en sólidos y sulfuro (2,72-659,30 mg S⁻²/L). Los resultados de Jochimsen y Jekel (1997) muestran valores similares para el contenido en sulfuro.

Las aguas residuales procedentes de la etapa de Curtido constituyen un significativo aporte de N-NH₄⁺, SO₄⁻² y Cr al efluente global, siendo su contenido en materia orgánica relativamente elevado.

Los efluentes de Recurtido presentan concentraciones que superan los límites de vertido establecidos por la normativa para los diferentes parámetros caracterizados, pero comparativamente con las etapas de Ribera y Curtido exhiben un carácter contaminante ligeramente inferior.

A partir de los resultados obtenidos en la caracterización físico-química de las corrientes de vertido, es posible calcular las descargas de contaminantes asociadas a los principales parámetros, determinando la contribución porcentual de las etapas de

Ribera, Curtido y Recurtido a la descarga total en el efluente. La principal descarga de sólidos, carga orgánica y sulfuro se produce en la sección de Ribera. En la sección de Curtido se registra la mayor descarga de cromo, amonio y sulfato.

Se determinó la toxicidad de las corrientes de aguas residuales B1, B2 y T2 (correspondientes a los baños de remojo, pelambre y curtido, respectivamente). Las tres corrientes mostraron toxicidad extrema en *Daphnia pulex*, con 24h LC₅₀ (valor letal medio) con un rango entre 0,36 y 3,61% (Cooman et al. 2003). En el caso de la corriente B2, la toxicidad es atribuida a la concentración de S²⁻. En la corriente T2, la toxicidad se le atribuye principalmente a la concentración de cromo, mientras que para el efluente B1 la toxicidad se considera provocada por la concentración de cloruro y materia orgánica (Cooman et al. 2003).

Generación de Residuos Sólidos

En la planta analizada se genera un total de 273 kg/t_{phs}, mientras que Konrad et al. (2002) registraban valores medios en torno a 427 kg/t_{phs}. Los motivos de esta diferencia ya fueron anteriormente comentados. La distribución de la generación de residuos sólidos en el proceso se muestra en la Figura 6.

La sal procedente del proceso de conservación de la piel y los residuos de la sección de Terminaciones no fueron cuantificados. A modo de referencia, se considera una generación de 50 kg/t_{phs} y 2 kg/t_{phs}, respectivamente. Para las curtiembres que realizan la operación de dividido en el estado *wet blue*, la sección de Ribera (incluyendo el almacenamiento) genera el 83% del total de residuos del proceso, mientras que el resto son generados en la sección de Curtido. Cabe destacar que el parámetro crítico a la hora de considerar su reciclado o las adecuadas condiciones de gestión y tratamiento es la presencia de cromo en los residuos procedentes de la etapa de Curtido, que supone el 17% del total generado.

Emisiones Gaseosas

La eliminación de nitrógeno en forma de emisiones de amoníaco procedentes del desencalado y la descarga gaseosa de sulfuro de hidrógeno de las corrientes de pelambre crean otro problema potencial de contaminación. No se han realizado medidas analíticas de las corrientes gaseosas. La bibliografía referencia una emisión total de NH₃ de 680 g en la etapa de desencalado (IPPC, 2001). Las corrientes de pelambre deben ser segregadas y tratadas específicamente para evitar eventuales emisiones de H₂S.

4. ESTRATEGIA DE GESTION Y TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES

La caracterización de las corrientes de las aguas residuales permite el diseño adecuado de una estrategia de gestión y tratamiento que, una vez hechas las modificaciones indicadas en el proceso, permita una final y efectiva reducción de las cargas contaminantes del vertido descargado. Frente al tratamiento del efluente global, se recomienda la segregación de las corrientes de pelambre y curtido y su tratamiento específico.

Una vez eliminados del efluente el sulfuro y el cromo, existen una gran variedad de técnicas para el tratamiento del efluente resultante, desde las estrictamente mecánicas hasta los más complejos sistemas biológicos.

La posible agrupación de corrientes para un tratamiento convencional se evaluó empleando un índice de segregación (S_{index}). Este índice representa una gran utilidad como herramientas para la segregación de las corrientes de efluente en base a su contribución relativa al efluente total en términos de descarga con respecto a un parámetro y al flujo total (Soto et al. 1990). El S_{index} en términos de carga orgánica se determinó de acuerdo a la ecuación 1:

$$DQO-S_{index} = \% \text{Carga orgánica} - \%F \quad (\text{ec. 1})$$

donde %Carga orgánica es la contribución porcentual de cada corriente al total de carga orgánica (g DQO) generada por el proceso y %F es la contribución porcentual de cada corriente al flujo total. El índice refleja la incidencia relativa de las diferentes corrientes.

El concepto de $DQO-S_{index}$ ha sido empleado para las distintas agrupaciones de corrientes ya señaladas. Como se muestra en la Figura 7, se desprende del análisis que se pueden identificar claramente dos tipos de corrientes:

- **Tipo I**, corrientes con una elevada contribución de carga orgánica, identificadas como V2, VL2.2, V1, V8.2, VL1.1, V8.3, VL8.3, V4 y V7, con un $DQO-S_{index} > 0$, que serian muy adecuadas para depurarlas mediante un tratamiento anaerobio (Soto et al. 1990).
- **Tipo II**, corrientes con una contribución menor en carga orgánica, e identificadas como V8.1, VL8.1, VL1.2, VL8.2, VL8.4, VL3.2 y VL3.1 presentan un valor $DQO-S_{index} > 0$, por lo que se recomienda su conducción a un tratamiento secundario de tipo aerobio.

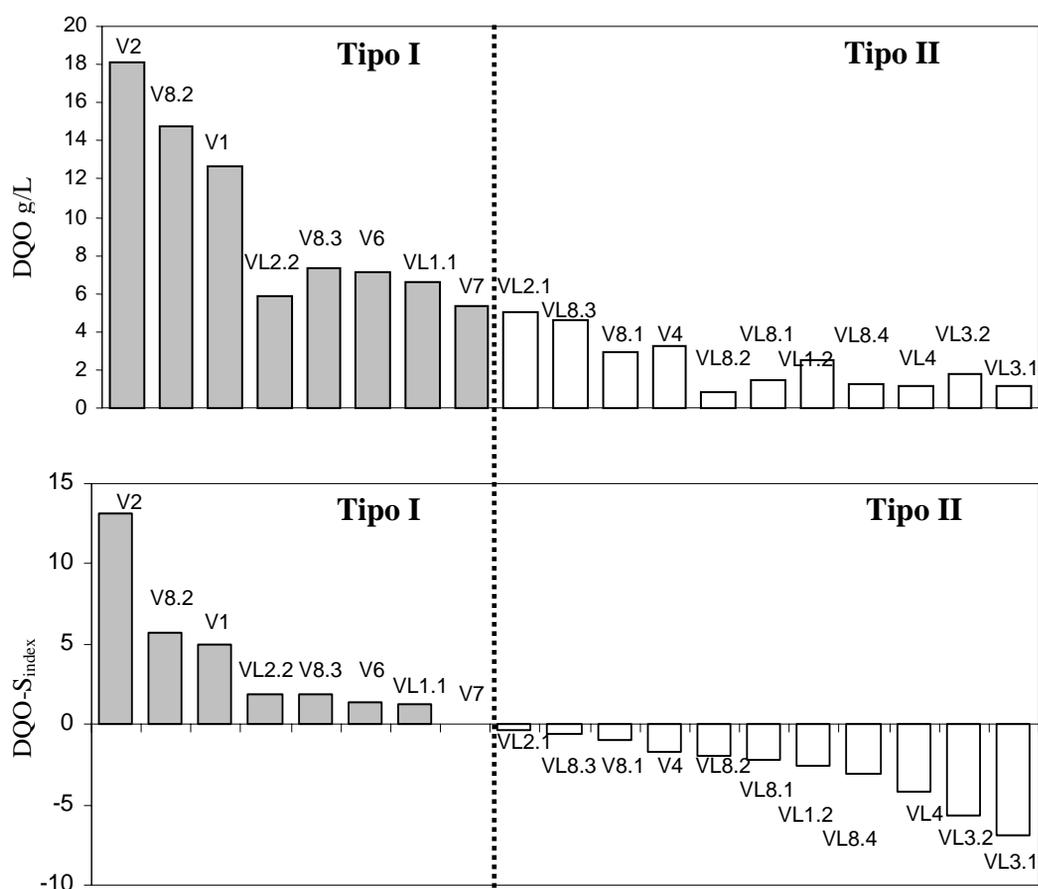


Figura 7. Segregación de corrientes utilizando el DQO-S_{index}.

Todas las corrientes de Tipo I no segregadas pueden ser tratadas mediante un proceso anaerobio, mientras que las corrientes identificadas por el DQO-S_{index} como de Tipo II que no han sido segregadas pueden ser conducidas directamente a una unidad de lodos activos. Previamente a la unidad de lodos activos, se puede instalar un tanque de homogeneización, que permite hacer efectiva la mezcla de las corrientes de aguas residuales, ácidas y alcalinas y su neutralización, y proporcionando un caudal constante a la unidad de tratamiento secundario.

El sistema de lodos activos como tratamiento secundario, combinado con los tratamientos específicos de las corrientes de sulfuro y cromo, puede reducir eficazmente la carga orgánica y la presencia de tóxicos en el efluente. Los parámetros de diseño recomendados para este tratamiento son un tiempo de retención hidráulico

de 48 horas en el reactor aerobio y 15 días de edad del lodo (Orhon et al. 1999). El tiempo de sedimentación propuesto es de 4 horas con un factor de carga de 0,5 m³/m²·h.

5. CONCLUSIONES

La industria de curtido ha sido tradicionalmente considerada como generadora de un gran impacto ambiental. Los requisitos de tratamiento son elevados y alcanzar los límites de descarga establecidos por la ley es una tarea difícil, especialmente para la pequeña y mediana empresa. El concepto de Producción Limpia puede proporcionar la solución a este problema.

Se realizó un análisis exhaustivo en una planta de curtidos chilena, que procesa piel de vacuno para la fabricación de calzado. Los balances de materia mostraron que por cada tonelada de piel procesada se consumen 351 kg de productos químicos (principalmente en la sección de Curtidos) y 22.980 L de agua (46% en la sección de Ribera). Las descargas líquidas ascienden a 22.853 L/t_{phs} y se genera un total de 273 kg/t_{phs} (83% en el almacenamiento/Ribera). Las corrientes de agua residual fueron caracterizadas en detalle, identificando los puntos críticos: elevados valores de DQO (1.105-18.075 mg/L), cromo en las aguas residuales de Curtido y Recurtido (15-4.950 mg/L) sulfuro procedente de la etapa de pelambre (659 mg/L) y NH₄⁺ (245 mg/L) y SO₄⁻² (35.200 mg/L) en la sección de Curtido. Las alternativas de reducción de la contaminación provocada por el proceso deben ser evaluadas sobre la base de estos resultados.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por el proyecto europeo INCO-DC N° ERB IC18-CT98-0286 "Reduction of environmental impacts of leather tanneries (EILT)" y el programa de Acciones Integradas España-Austria (Ref: HY 2002-2004).

REFERENCIAS

- Aloy M. (1993) Introduction of cleaner leather production methods - prospects and constraints. Eleventh Session of the Leather and Leather Products Industry Panel. United Nations Industrial Development Organisation, Nairobi, Kenya
- APHA-AWWA WPCF. (1989) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 17th Ed. Washington, USA.
- Ates E, Orthon D, Tünay O (1997) Characterization of tannery wastewaters for pretreatment selected case studies. *Water Sci Technol* 36, 217-223.
- Cooman K, Gajardo M, Nieto J, Bornhardt C, Vidal G. (2003) Tannery wastewater characterization and toxicity effects on *Daphnia* spp. *Environmental Toxicology* 18 (1), 45-51.

EPA (1993) Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving water to freshwater and marine organisms. EPA-600/4-90/027F. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.

Genshow E, Hegemann W (1993) Untersuchungen zur anaeroben Reinigung von Gerbereiabwasser. *Wasser/Abwasser*, 134, 262-268.

Genshow E, Hegemann W, Maschke C (1996) Biological sulphate removal from tannery wastewater in a two-stage anaerobic treatment. *Water Research*, 30, 2072-2078.

Jochimsen JC, Jekel MR (1997) Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Water Science and Technology*, 35, 337-345.

Kabdasli I, Tünay O, Orhon D (1993) The treatability of chromium containing wastes. *Water Science and Technology*, 28, 97-105.

Konrad C, Lorber KE, Méndez R, López J, Muñoz M, Hidalgo D, Bornhardt C, Torres M, Rivela B (2002) System analysis of material fluxes at tanneries - an International comparison. *J Soc Leath Tech Ch* 86: 18-25

Rivela, B., Bornhardt, C., Vidal, G. and Méndez, R. (2004) Towards a cleaner production in developing countries: a case study in a Chilean tannery. *Waste Management & Research*, 22 (3), 131-141

Soto M, Méndez R, Lema JM (1990) Efluentes residuales en la industria de procesamiento de productos marinos. Caracterización, gestión de efluentes y alternativas de tratamiento. *Ingeniería Química*, 22, 203-209.

Tünay O, Kabdasli Y, Orhon D, Cansever G (1999) Use and minimisation of water in leather tanning processes. *Water Science and Technology*, 40, 237-244

Tünay, O, Kabdasli Y, Orhon D, Ates E (1995) Characterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey. *Water Sci Technol* 32, 1-9.

Visser, A., Gao, Y., Lettinga, G. (1993) Effects of short-term temperature increase on the mesophilic anaerobic breakdown of sulphate containing wastewater. *Water Research* 27, 541-550.

Winters D. (1984) Techno-economic study on measures to mitigate the environmental impact of leather industry, particularly in developing countries. United Nations Industrial Development Organisation, Innsbruck.

RECUPERACIÓN DE REACTIVOS DE LOS EFLUENTES DE CURTIEMBRES: EXPERIENCIAS A NIVEL LABORATORIO Y PLANTAS PILOTO

Alberto Bezama ¹ y Fernando Márquez ²

¹ Centro de Ciencias Ambientales EULA-Chile, Universidad de Concepción. Casilla 160-C, Concepción, Chile. ² Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile. Casilla 160-C, Correo 3, Concepción, Chile.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de curtido comprende generalmente cuatro etapas: ribera, curtido, recurtido y acabado. En la etapa de ribera la piel es sometida a sucesivas etapas de remojo y lavado que permiten remover impurezas y rehidratar las pieles, que en su gran mayoría son conservadas con sal. Posteriormente, en la operación de pelambre, se agregan al baño sulfuro e hidrógenosulfuro de sodio con el fin de eliminar los pelos de la piel del animal. En la segunda etapa del proceso, i.e. curtido, las pieles son convertidas en cueros. Luego de ser liberadas de pelos, grasas y carnes, las pieles son tratadas con reactivos que enlazan las fibras de colágeno para formar un material estable y duradero. Dentro de los agentes de curtido más utilizados actualmente se encuentran las sales de aluminio, taninos naturales y los óxidos o sales de cromo, siendo estos últimos los agentes más utilizados debido a su bajo costo y a la calidad del producto obtenido. En la etapa de recurtido el cuero es nuevamente tratado con agentes de curtido (generalmente taninos y/o sales de cromo) para dar al producto la calidad deseada. Finalmente en la etapa de acabado se realizan las operaciones necesarias para dar al cuero las propiedades de tersura, color, así como otras características deseadas en el producto final (Figuroa 2001).

El proceso de curtido se caracteriza por su baja eficiencia. De acuerdo a distintos balances de materia (Figuroa 2001, Bichler 1999, Konrad et al. 2000), sólo alrededor del 50% de la materia prima ingresada al proceso es convertida en producto final. En la Figura 1 se presenta el balance global de materia de proceso de la empresa de curtiembre en la que se ha realizado el presente trabajo., tomando como base de cálculo 1 tonelada de piel salada (t_{ps}).



Figura 1: Balance de materia global del proceso de curtiembre (Konrad et al. 2002)

Las aguas residuales de curtiembres se caracterizan por sus altos niveles de carga orgánica, así como también por sus altas concentraciones de sulfuros y cromo. Los efluentes con contenido de sulfuro se generan en la etapa de pelambre, mientras que los efluentes con alto contenido en cromo se generan en la etapa de curtido. Un estudio de las corrientes de salida de las operaciones unitarias del proceso de curtiembre, permite observar que las corrientes con contenidos de sulfuros y cromo corresponden a un 15 % y 6 % de los efluentes totales generados, tal como se puede observar en Figura 2.

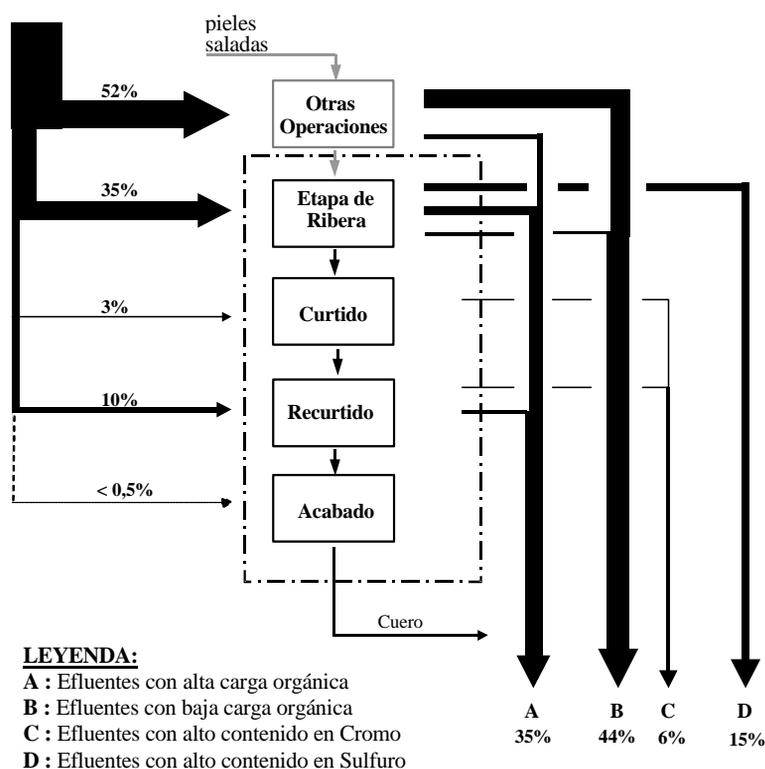


Figura 2: Balance de materia para las corrientes líquidas participantes en el proceso de curtiembre (adaptado de Konrad 2001)

Una interesante alternativa a las tradicionales tecnologías “fin de tubería” para el tratamiento de las aguas residuales es la recuperación de reactivos de las corrientes parciales, y su posterior reinserción al proceso productivo. Esta alternativa permite disminuir la carga inorgánica del efluente a descargar, suponiendo además un ahorro de recursos en el proceso de producción. Considerando estas razones se han efectuado distintas experiencias para la recuperación de reactivos de los efluentes de una curtiembre chilena, tanto a escala de laboratorio como de planta piloto. Las

experiencias en laboratorio se hicieron en el Departamento de Ingeniería de la Universidad de Concepción, mientras que los estudios de planta piloto se realizaron en la empresa de curtiembres coordinados con el proceso productivo normal.

El objetivo de este documento es presentar los resultados de estas experiencias, para evaluar la mitigación de los impactos de las curtiembres sobre el medio ambiente, específicamente considerando la recuperación de reactivos de los efluentes de las etapas de pelambre y curtido.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Experimentos a escala de laboratorio

El objetivo de esta etapa fue el estudio de dos alternativas para la recuperación de reactivos de los sulfuros en efluentes de pelambre y de cromo desde los efluentes de la etapa de curtido. A partir de los resultados de esta etapa se procederá al diseño de las respectivas plantas piloto que operarán directamente con efluentes de una planta de curtidos de la zona de Concepción, Chile.

Recuperación de sulfuros a partir de los efluentes de pelambre

En esta etapa se efectuó el estudio de la recuperación de hidrógenosulfuro de sodio (NaHS) a partir de los efluentes de pelambre, ricos en sulfuros y sulfatos.

El sistema que se pretende implementar en este trabajo implica la adición de cloruro férrico (FeCl_3) al efluente filtrado proveniente de la etapa de pelambre, con lo cual se logra la precipitación de los sulfuros presentes en la solución, aumentándose así la concentración de éstos. A continuación el clarificado se separa con el fin de trabajar sólo con la solución concentrada en sulfuros. Luego se procede a agregar ácido sulfúrico (H_2SO_4) con el objetivo de producir ácido sulfhídrico (H_2S), el cual será arrastrado por vacío a trampas de sosa, donde se recuperará el NaHS.

El equipo de laboratorio consta de un reactor de 2 l, en el cual se hace reaccionar el precipitado de sulfuro de hierro con ácido sulfúrico, para generar ácido sulfhídrico (H_2S). Los gases ácidos generados se burbujan en dos frascos Dreschel para lavado de gases, llenos con hidróxido de sodio (trampas de sosa), lo que produce la generación de hidrógenosulfuro de Sodio (NaHS).

En una primera fase, se realizó una experiencia con una solución de sulfuro de sodio (Na_2S) preparada en el laboratorio, con el objetivo de determinar la cantidad de cloruro férrico (FeCl_3) a utilizar durante los ensayos posteriores. Para esto se preparó una solución de Na_2S de 2 g/l, similar a la concentración que se encontró en el efluente de pelambre. Se le agregó FeCl_3 de concentración 3,5 M, gota a gota hasta observar la formación del sulfuro de hierro (Fe_2S_3), el cual se presenta en forma de un

precipitado negro. La adición se realiza hasta que no se observe la formación de más precipitado.

Al conocer la concentración inicial de Na_2S en el agua residual, se puede saber por estequiometría la cantidad de FeCl_3 necesario para completar la reacción. Para asegurar la precipitación de todo el sulfuro presente en la solución, se agregó un exceso de FeCl_3 .

Se procedió a agregar FeCl_3 hasta dejar de observar la formación del precipitado negro de sulfuro de hierro. En este momento se detiene la adición del cloruro férrico, teniendo la certeza de que ha precipitado prácticamente todo el sulfuro presente en el efluente.

Acto seguido, el precipitado negro obtenido se separa y se procede a la adición de ácido sulfúrico para la generación de ácido sulfhídrico y su posterior conversión en los frascos Dreschel en NaHS . Se realizaron una serie de experimentos variando las concentraciones de hidróxido de sodio (NaOH) en las trampas, y luego se procedió a titular cada una de ellas para ver como varía la concentración luego de la reacción.

Tras realizar el procedimiento antes descrito, y para conocer la concentración de hidrógeno sulfuro de sodio (NaHS) que se obtiene en cada trampa, se procede a titular una alícuota de cada una de ellas con ácido clorhídrico 1 M.

Tras realizar la titulación de varias muestras y para conocer el porcentaje de remoción de sulfuro por medio de este tratamiento, se analizaron el efluente sin tratamiento, el clarificado que se obtiene luego de la adición de cloruro férrico y el residuo que queda luego de la reacción de acidificación con ácido sulfúrico. De esta manera se podrá conocer en cuanto se puede reducir el sulfuro en el efluente original y si cumple con la norma para descarga a alcantarillado.

Oxidación catalítica de los sulfuros de los efluentes de pelambre

Como una forma de validar la metodología de recuperación de hidrógenosulfuro de sodio, este procedimiento se comparó con una de las tecnologías más utilizadas para el tratamiento de efluentes de pelambre como es la oxidación catalítica de sulfuros.

La oxidación catalítica se realiza en un medio con exceso de oxígeno procedente del aire), en presencia de un catalizador (MnSO_4 , 100 mg/l), oxidando de esta manera los sulfuros a sulfatos.

Las corrientes de pelambre y de lavado posterior a la pelambre se filtran y se introducen en un reactor batch de 2L. Se hace circular una corriente de aire que proporcionará el oxígeno y una mezcla adecuada de la solución en el reactor. Se agrega el catalizador (MnSO_4) y el ácido sulfúrico lentamente.

Las experiencias se llevaron a cabo estudiando el efecto del pH, temperatura y concentración de catalizador. Una vez obtenidos los valores óptimos, se realizaron varias pruebas para determinar el tiempo de reacción apropiado.

Recuperación de cromo de los efluentes de curtido

La propuesta estudiada para la recuperación de cromo consiste en una precipitación del efluente de curtido con sosa cáustica (NaOH) en forma de hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Este compuesto puede ser filtrado (se encuentra en un estado de gel) y luego disuelto en ácido sulfúrico, obteniéndose una solución concentrada de Sulfato de Cromo ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), que puede ser reutilizada fácilmente en las operaciones de recurtido en la factoría.

El sistema de recuperación de cromo utilizado en laboratorio se muestra en forma simplificada en Figura 3. El proceso se mejoró en esta etapa al instalar una conexión a vacío en la etapa de filtración. Esta mejora fue necesaria, debido a la complejidad de la filtración por la naturaleza de las partículas sólidas de hidróxido de cromo.

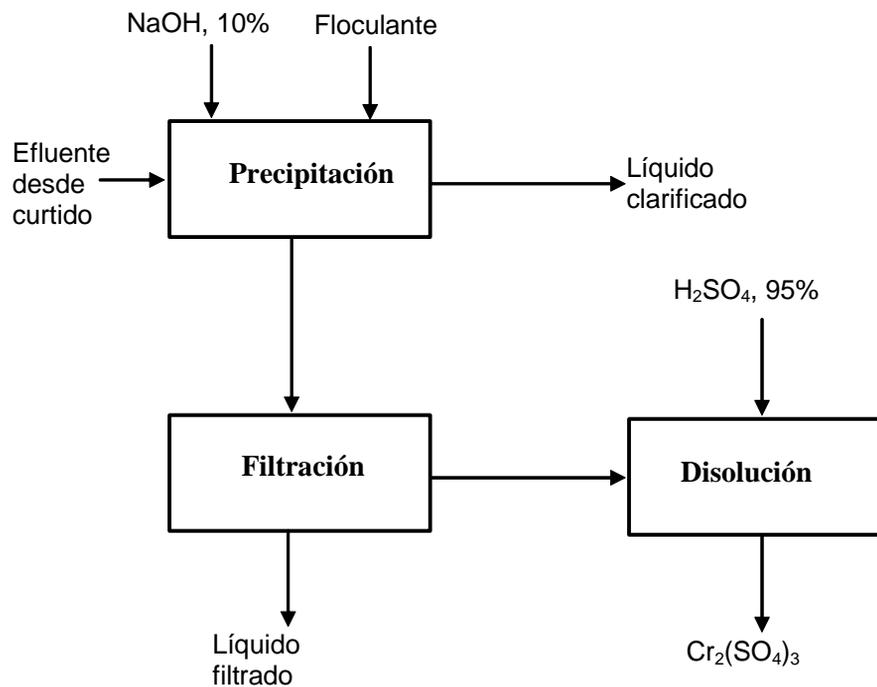


Figura 3: Proceso de laboratorio para la recuperación de sulfato de cromo de las aguas residuales de la etapa de curtido

2.2. Experimentos a escala de planta piloto

Sobre la base de los resultados obtenidos en las etapas de laboratorio se construyeron las respectivas plantas piloto de recuperación de reactivos. Dichas instalaciones fueron erigidas en las dependencias de una curtiembre en la zona de Concepción, Chile. Además de la construcción de las plantas piloto, dicha curtiembre efectuó la segregación de los efluentes de pelambre y de lavado después de pelambre de la etapa de ribera; así como los efluentes de la operación de piquelado/curtido, lavado después de curtido y recurtido mineral en el caso de la etapa de curtido. De esta forma fue posible la operación independiente en cada una de las plantas piloto.

Recuperación de sulfuros de los efluentes de pelambre

El efluente segregado se bombea a un reactor de 3 m³ de plástico reforzado con fibra (FRP) y completamente sellado. El reactor se agita mediante la introducción de aire comprimido a través de un difusor ubicado en el fondo del reactor. Se adiciona luego ácido sulfúrico para disminuir el pH de la disolución, lo que provoca la generación de ácido sulfhídrico gaseoso (H₂S). Los gases se extraen del reactor y se introducen en una torre de absorción, donde son lavados en contracorriente con una disolución de sosa cáustica (NaOH). La reacción entre H₂S y NaOH provoca la formación de hidrógenosulfuro de sodio (NaHS), que puede ser utilizado nuevamente en la etapa de pelambre. En la Figura 4 se presenta la configuración del sistema de recuperación de sulfuros de los efluentes de pelambre.

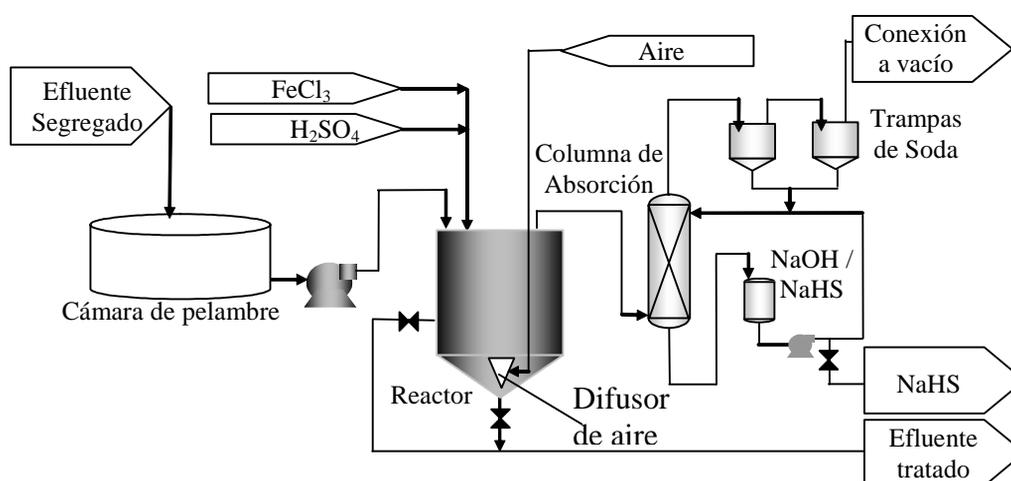


Figura 4: Planta piloto de recuperación de sulfuros

Como medida de seguridad, el sistema se opera a vacío para evitar el escape de gases tanto desde el reactor como desde la torre de absorción. Adicionalmente se han dispuesto dos trampas de sosa a la salida de la torre de absorción, para hacer

reaccionar cualquier traza de H_2S que no haya sido absorbida en la torre, previniendo escapes al medio ambiente.

Recuperación de cromo de los efluentes de curtido

Como se ha indicado anteriormente, la recuperación de cromo consiste básicamente en una precipitación de sales de cromo, $Cr(OH)_3$, con sosa cáustica (NaOH) a un pH ideal de 7 – 7,5.

El efluente segregado se bombea dentro del tanque de precipitación. Se adiciona la disolución de sosa cáustica (NaOH 10%) necesaria para la precipitación completa del cromo, manteniendo una agitación constante durante 30-40 minutos. Momentos antes de finalizar la agitación se adicionan polielectrolitos para acelerar la precipitación. Luego de 40 minutos de sedimentación se descarga el clarificado y la solución de hidróxido de cromo se trata con ácido sulfúrico para producir sulfato de cromo (Figura 5).

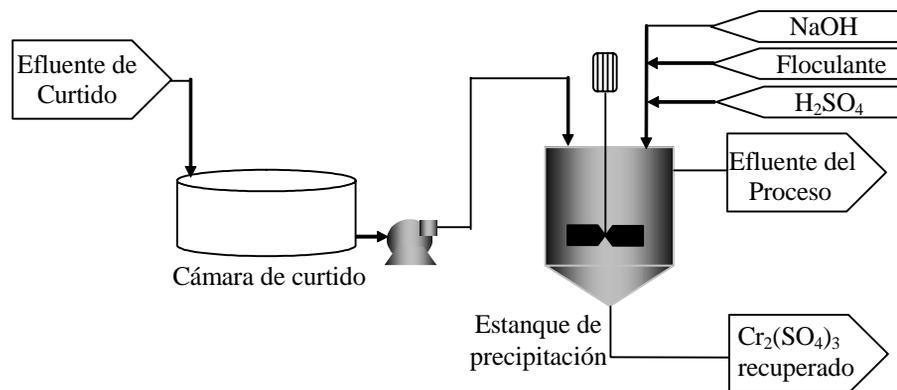


Figura 5: Planta piloto de recuperación de cromo

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados de las experiencias en escala de laboratorio

Oxidación catalítica de los sulfuros de los efluentes de pelambre

De acuerdo a lo obtenido en las experiencias realizadas, (Tabla 1), se obtiene la mejor oxidación de sulfuros a pH 7 (97% aproximadamente). Se observó además que la temperatura no juega un papel importante en el proceso de oxidación: un aumento de 15 a 40°C sólo provoca un aumento de 1% en la oxidación de los sulfuros.

En cuanto a los tiempos de reacción, se encontró que un tiempo de reacción de 1 h es suficiente para reducir el 97% del contenido de sulfuros a pH 7 y 15°C. En las

mismas condiciones, el aumento de 1 h en el tiempo de reacción sólo produce un aumento de 1% en la oxidación de sulfuros.

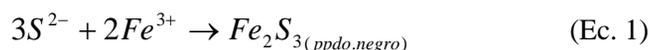
Tabla 1: Resultados del estudio de oxidación catalítica para la eliminación de sulfuros de los efluentes de curtiembre.

Efectos de parámetros sobre la oxidación catalítica de sulfuros	Experiencia 1	Experiencia 2
pH ^a	7,0	12,0
- Concentración de sulfuros inicial (mg/l)	1000	1000
- Concentración de sulfuros final (mg/l)	30	70
- Reducción porcentual de sulfuros (%)	97	93
Temperatura (T, °C) ^b	15	40
- Concentración de sulfuros inicial (mg/l)	1000	1000
- Concentración de sulfuros final (mg/l)	30	25
- Reducción porcentual de sulfuros (%)	97	98
Tiempo de reacción (t, horas) ^c	1,0	2,0
- Concentración de sulfuros inicial (mg/l)	1000	1000
- Concentración de sulfuros final (mg/l)	30	20
- Reducción porcentual de sulfuros (%)	97	98
Tiempo de reacción (t, horas) ^d	1,0	2,0
- Concentración de sulfuros inicial (mg/l)	1000	1000
- Concentración de sulfuros final (mg/l)	70	50
- Reducción porcentual de sulfuros (%)	93	95

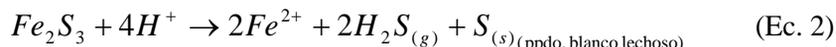
* ^a t=1h, T=15°C, ^b t=1h, pH=7, ^c pH=7, T=15°C, ^d pH=12, T=15°C

Recuperación de hidrógenosulfuro de sodio a partir de los efluentes de pelambre

Durante los experimentos efectuados en esta etapa del laboratorio se observó que al agregar un exceso de cloruro férrico, comienza la formación de otro precipitado, de color blanco lechoso. A medida que se aumentaba la cantidad de FeCl₃ adicionado en exceso, el precipitado negro de Fe₂S₃ desaparecía paulatinamente para dar lugar a la formación del segundo precipitado antes mencionado. Esto puede explicarse (Komanowsky *et al.*, 1984; Figueroa, 2001) debido a que el sulfuro de sodio reacciona con el cloruro férrico en medio básico, para formar sulfuro de hierro, (Ecuación 1).



Sin embargo, si se produce una acidificación del precipitado de Fe_2S_3 , entonces el Fe^{+3} se reduce a Fe^{+2} y se produce la formación de un precipitado de azufre de color blanco lechoso, además de la liberación de ácido sulfhídrico (H_2S) en forma gaseosa, según la reacción:



Según lo anterior, se producen dos reacciones competitivas que, si no se controlan, reducirán la eficacia del proceso. Será necesario, por tanto, controlar el proceso mediante monitoreo del pH.

El efluente del pelambre, antes del tratamiento, presenta un pH cercano a 13. La adición de cloruro férrico para producir la precipitación del sulfuro férrico acidifica paulatinamente la disolución produciéndose la segunda reacción.

Durante la primera etapa de pruebas con la disolución de sulfuro de sodio, se observó la citada variación del pH a medida que se agregaba el $FeCl_3$, y se comprobó que el pH máximo al que se puede llegar, sin que se forme el precipitado de azufre variaba entre 6 y 7. Como se puede observar en la Figura 6A se observan dos inflexiones en la curva de adición $FeCl_3$ v/s pH a medida que se agrega el cloruro férrico. El primer cambio se produce cuando comienza a precipitar el Fe_2S_3 . La segunda inflexión indica el inicio de la precipitación de azufre junto con la liberación de H_2S . Lo mismo sucede cuando se aplica el mismo procedimiento al efluente del pelambre, según se puede observar en el segundo gráfico (Figura 6B).

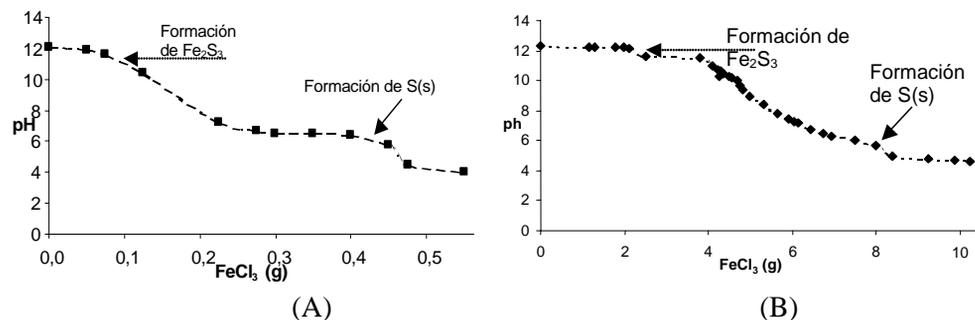


Figura 6: Variación del pH con una muestra sintética (A) y con el efluente de pelambre (B)

En términos cualitativos, se observó que tras finalizar la adición de ácido sulfúrico, se formaba una suspensión de color café claro que contenía un precipitado formado durante la acidificación, que según diferentes trabajos puede corresponder a material orgánico e inorgánico precipitado.

Se observa además, una diferencia bastante ostensible en el color de las trampas de sosa (Dreschel) antes y después de la reacción. Al comienzo de la experiencia las

trampas contienen el hidróxido de sodio incoloro, mientras que al final del experimento estas, especialmente la primera, presentan un color amarillo, que indicaría la presencia de hidrógenosulfuro de sodio.

En la Tabla 2 se presentan, en términos cuantitativos, los resultados de la experiencia de laboratorio. Como se puede observar en dicha tabla, los mejores resultados se obtienen cuando se usan altas concentraciones de sosa. Esto se debe a que la reacción entre la sosa y el ácido sulfhídrico es casi instantánea, y al haber altas concentraciones de sosa se facilita la transferencia de masa entre el gas y el líquido. A pesar de ello, ha de tenerse en cuenta la reacción que se produce entre el hidrógenosulfuro de sodio (NaHS) y el exceso de sosa (NaOH) para producir el sulfuro de sodio (Na₂S), lo que incrementa la concentración de sosa consumida, pero disminuye la cantidad de hidrógenosulfuro que se obtiene. En las condiciones de operación no se puede asegurar que no se produzca la reacción de producción de sulfuro de sodio (Na₂S).

Tabla 2: Titulación de las trampas de sosa con diferentes concentraciones.

Concentración de sosa cáustica inicial (M)	Trampa N°	Moles de NaOH que reaccionan (M)	NaHS producido (g/l)
10	1	1,57	88,0
	2	1,5	84,0
5	1	0,7	39,2
	2	0,3	16,8
1	1	0,112	6,3
	2	0,096	5,4
0,5	1	0,028	1,6
	2	0,02	1,1

Una forma de mejorar la reacción entre la sosa y el ácido sulfhídrico, es reducir al mínimo la presión de vacío del sistema. Lamentablemente el equipo con el que se trabajó en esta oportunidad no contaba con un vacuómetro y además el control de la presión se hacía mediante una llave “on-off”, lo que no permitía un control fino de la presión del sistema. Sin embargo, esta consideración se hizo efectiva para el diseño de la planta piloto.

Recuperación de cromo de los efluentes de curtido

Los resultados obtenidos se muestran en Tabla 3. En ella se puede observar que es posible obtener una disolución de sulfato de cromo concentrada que puede ser fácilmente reutilizada en el proceso.

Tabla 3: Resultados de las experiencias de recuperación de cromo del efluente de curtido a escala de laboratorio

Muestra	Concentración de cromo (mg/l)
Efluente de curtido	3500
Líquido clarificado desde precipitación	11
Líquido filtrado	21
Solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	8600

3.2. Recuperación de reactivos en los estudios con las plantas piloto

Recuperación de hidrógenosulfuro de sodio

Se realizaron distintos experimentos en la planta piloto, variando principalmente la concentración de sosa cáustica tanto en las trampas de sosa como en el tanque de solución NaOH-NaHS alimentada a la torre de absorción. Los resultados obtenidos se muestran en Tabla 4.

Tabla 4: Variación de la concentración de sulfuro en el efluente.

Experiencia N°	[NaOH] (% w/w)	Efluente			
		Volumen (m ³)	[S ²⁻] _{inicial} (mg/l)	[S ²⁻] _{final} (mg/l)	Oxidación S ²⁻ (%)
1	4	2	474,4	140,2	70,4
2	10	2	486,8	48,0	90,1
3	10	2	468,8	201,5	57,0

Los resultados indican oxidaciones de entre 57% y 90% del contenido de sulfuros en los efluentes. Si bien esto implica una clara disminución en el contenido de sulfuros, es necesario alcanzar una mayor eficacia del proceso para poder obtener recuperaciones superiores al 95% del contenido de sulfuros, para que la concentración

sea la requerida por la normativa chilena, i.e. $< 5 \text{ mg S}^{2-}/\text{l}$ para su introducción en las redes de alcantarillados (Figuroa 2001).

En cuanto a la recuperación de sulfuros en forma de hidrógenosulfuro de sodio, se presentan los resultados obtenidos en Tabla 5 y la Figura 7.

Tabla 5: Variación en la concentración de NaHS en tanque de NaHS/NaOH y en las trampas de sosa.

Experiencia	Trampa de sosa			Tanque NaSH		
	Volumen (l)	Conc. NaHS inicial (g/l)	Conc. NaHS final (g/l)	Volumen (l)	Conc. NaHS inicial (g/l)	Conc. NaHS final (g/l)
	1	130	0	0,2	350	0
2	100	0	13,6	350	0	0,4
3	130	0	1,7	350	0	2,0



Exp.	A	B	C
1	92,8	2,2	5,0
2	9,1	88,6	2,3
3	74,8	23,6	1,6

Figura 7: Eficacias de recuperación de sulfuros durante las distintas experiencias

Se observa que en la experiencia N°1, si bien se logró una alta absorción de NaSH en la torre, se produjeron altos niveles de emisión a la atmósfera (5%), lo que puede ser debido a la baja concentración de sosa cáustica utilizada. Al aumentar la concentración de la solución de sosa cáustica y mantener una agitación constante

durante todo el proceso, como en el caso de la experiencia N°2, se obtiene una muy buena reducción del sulfuro en el efluente, pero la eficacia en la torre de absorción fue muy baja, si bien la absorción global de sulfuros aumentó a un 97,7%. Durante la experiencia N°3 no se obtuvo una buena reducción de la concentración del sulfuro en el efluente, debido a que se agitó en forma discontinua por tres horas lográndose, sin embargo, los mejores niveles globales de absorción de sulfuros, emitiéndose sólo un 1,6% al ambiente.

En términos operacionales, la recuperación de sulfuros debe optimizarse en base a las razones de recirculación de NaHS, producido en el mismo proceso. En este punto es importante destacar la posibilidad de combinar el proceso de recuperación de reactivos con un proceso de tratamiento tipo “fin de tubería”. Se han realizado ya distintos ensayos con los mismos equipos disponibles en la planta piloto, para provocar la oxidación catalítica de los sulfuros, lográndose a partir del efluente inicial una reducción sobre el 99,9% del contenido de sulfuros (Figuroa 2001). Una combinación de ambos procesos garantizaría alcanzar valores por debajo de los indicados en la normativa nacional vigente.

Recuperación de cromo de los efluentes de curtido

Se realizó un balance de materia en la planta piloto de recuperación de cromo durante un periodo de 15 semanas de operación, tiempo necesario para realizar un ciclo completo de recuperación de cromo. Las experiencias efectuadas muestran que es posible alcanzar un 90% de recuperación, tal como se observa en Figura 8.

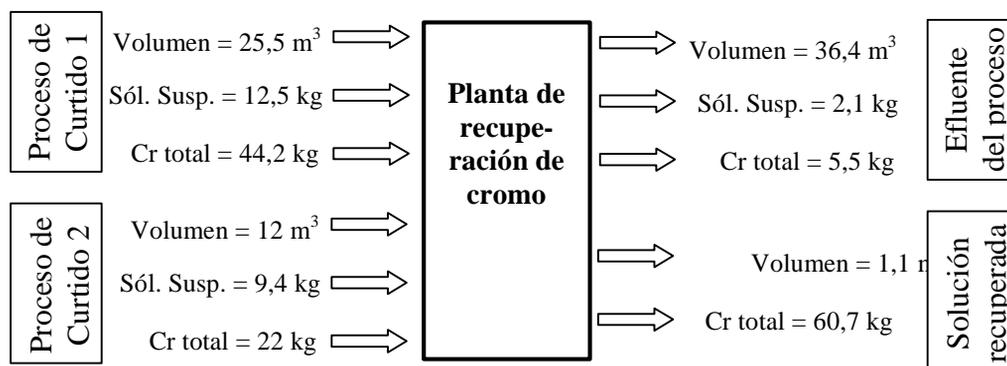


Figura 8: Balance de materia para la planta piloto de recuperación de cromo

Un punto esencial es el estudio de la incidencia de la reutilización de los reactivos recuperados sobre la calidad del cuero para conocer la utilidad real del proceso de recuperación y así incentivar el uso de estos sistemas en los procesos productivos de las curtiembres. En este sentido, las disoluciones de sulfato de cromo recuperadas han

sido ya utilizadas dentro del proceso de recurtido en la empresa asociada al proyecto, no habiéndose observado una disminución en la calidad del cuero producido.

4. CONCLUSIONES

Es importante destacar la importancia de la segregación de los efluentes en su punto de generación. La segregación permite no sólo el tratamiento más efectivo de los efluentes, sino que además permite considerar alternativas de recuperación de reactivos presentes en los residuos del proceso.

La operación de la planta de recuperación de hidrógenosulfuro de sodio debe ser optimizada a través de las razones de recirculación de NaHS. Además, dependiendo de los rendimientos alcanzados por la planta recuperadora de NaHS, es posible considerar la combinación de este proceso con uno de tratamiento tipo “fin de línea”. Dentro de estos últimos, la oxidación catalítica de sulfuros aparece como una interesante alternativa, ya que es una tecnología de alto rendimiento para ser aplicada en efluentes de curtiembres.

La recuperación de sales de cromo mediante el proceso descrito ha probado ser una metodología eficiente y de bajos costos operacionales. Además, el producto recuperado no afecta a la calidad del cuero producido en la curtiembre cuando se reintroduce en el proceso durante la etapa de recurtido. Dado sus bajos costos de inversión y de operación y dadas su eficiencia y posibilidades de ahorros en el proceso, es posible recomendar esta tecnología a las empresas de curtiembre en Chile, así como en otros países en desarrollo, como una alternativa a los tradicionales tratamientos de efluentes.

A través de los resultados logrados, es posible considerar factible técnicamente la recuperación de cromo y sulfuros de los efluentes de curtiembres a partir de los procesos planteados en este trabajo. Es necesario efectuar además una evaluación económica, para complementar el estudio de factibilidad técnica y permitir determinar la recuperación óptima económica del proceso.

REFERENCIAS

- Bichler, B. (1999) “Input/Output Analysis at Gacel S.A. Tannery”, Tesis de M.Sc., Institute for Waste Management and Landfill Technologies, University of Leoben (Austria).
- Figueroa, C. (2001) “Reducción de los impactos ambientales de curtiembres”, Tesis de Título, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción (Chile).
- Komanowsky, M. *et al.* (1984) “Recovery of sulfide from tannery effluents”, JALCA, Vol. 79, pag. 252 – 271,

Konrad, C., Lorber, K.E., Méndez, R., López, J., Muñoz, M., Hidalgo, D., Bornhardt, C., Torres, M. & Rivala, B. (2002) "System Analysis of Material Fluxes at Tanneries – an International Comparison" *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol. 88, p. 18-25.

Konrad Ch., Bichler B., Lorber K.E. & Márquez F. (2000) Input/output Analysis at a Chilean Tannery. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol. 84, p. 223-226.

Konrad, Ch (2001) "Waste management for the tanning industry - Biological Treatment for Non-Chrome Containing Solid Tannery Waste", Ph.D.-Thesis, Institute for Waste Management and Landfill Technologies, University of Leoben (Austria).

EVALUACIÓN DE TRATAMIENTOS PRIMARIOS DE LOS EFLUENTES DE PELAMBRE Y CURTIDO PARA SU POSIBLE REUTILIZACIÓN

Marcelo Muñoz y Daniel Hidalgo

Escuela Politécnica Nacional (EPN)

Calle Ladrón de Guevara E II - 253, Quito (Ecuador)

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de curtido es una combinación de operaciones químicas y mecánicas, mediante las cuales la piel se transforma en cuero. Durante estos procesos se produce una gran cantidad de efluentes líquidos, residuos sólidos y gases. Con el fin de desarrollar tecnologías para reducir los impactos ambientales de las curtiembres, en el marco del Proyecto INCO-DC “Reduction of Environmental Impacts of Leather Tanneries” se ha propuesto una estrategia de gestión de aguas residuales. Dicho plan contempla la segregación, depuración y reutilización de efluentes específicos.

Un primer paso en el tratamiento integral de las aguas residuales es el correspondiente a los tratamientos primarios, que incluyen las operaciones unitarias de sedimentación primaria, tamizado, coagulación-floculación, flotación y sedimentación secundaria. Estas operaciones unitarias encuentran su aplicación en los efluentes de pelambre y curtido, que son los que contienen la mayor carga contaminante, debido a su alta concentración de sólidos suspendidos, materia orgánica, cromo y sulfuros, entre otros.

En un proceso de curtido estándar, en las primeras fases del proceso, denominados *operaciones de ribera*, las aguas residuales tienen carácter alcalino y contienen altos niveles de sólidos en suspensión y materia orgánica disuelta, sales, grasas, bactericidas, enzimas proteolíticas, cal y sulfuros. La otra gran corriente generada en las denominadas *operaciones de curtido* posee carácter ácido y contiene cromo, sólidos en suspensión, sales, agentes de engrase y bactericidas.

La alcalinidad o acidez intrínseca de estos efluentes no impide su reutilización en el proceso en que se generan, siendo posible pensar en un sistema sencillo, basado en la eliminación de sólidos en suspensión, como medida de acondicionamiento suficiente, previa al reciclaje.

El objetivo de este trabajo es el estudio de las distintas formas de tratamiento de los efluentes de pelambre y curtido para su posible reutilización en el proceso de curtido.

2. TRATAMIENTOS DEL EFLUENTE DE PELAMBRE

Dadas las características del efluente de pelambre y las posibles operaciones a ser implementadas, se ha planteado una estrategia con el objetivo de evaluar alternativas de tratamiento para este efluente tal como se ilustra en la Figura 1, donde $U_{0,0}$ representa el licor residual antes de cualquier tratamiento y $U_{0,1}$ es el efluente tras el tratamiento.

El objetivo principal de este plan es encontrar un sistema que logre la mayor eficacia en la eliminación de sólidos suspendidos en cada uno de sus pasos para obtener un efluente tratado apto para ser reciclado. A tal fin, se comparan los procesos de sedimentación primaria frente a tamizado en la primera etapa y flotación frente a sedimentación secundaria en la tercera etapa.

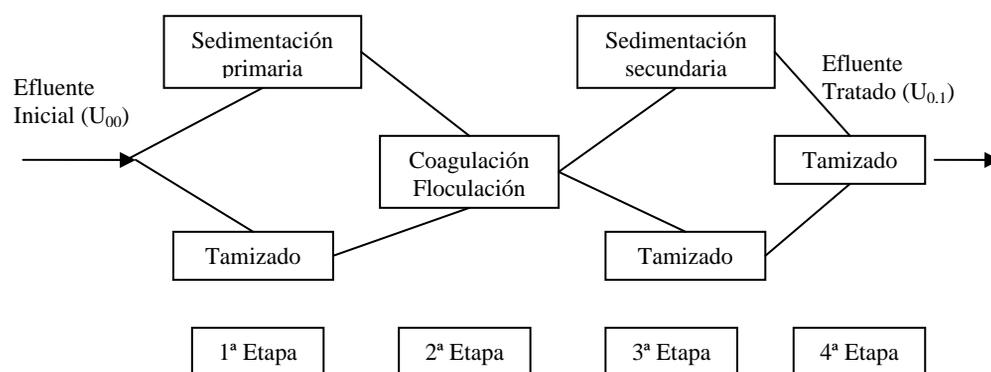


Figura 1: Efluente de pelambre: Plan de evaluación de tratamientos

2.1. Sedimentación primaria vs. tamizado

Para determinar cuál es la opción más apropiada para la separación de los sólidos en suspensión, se evaluaron las eficacias de los procesos de tamizado y sedimentación.

Los estudios de tamizado se han realizado un tamiz de malla 40.

Las pruebas de sedimentación primaria se realizan con una columna de dos metros de altura con el fin de determinar la disminución de la concentración de sólidos en suspensión totales (SST) y la correspondiente velocidad de sedimentación. Las muestras se toman a cuatro alturas diferentes a intervalos de tiempos determinados. En la Figura 2 se presenta los valores absolutos de sólidos en suspensión totales de las muestras correspondientes al tope de la columna (h_1) y a la parte más baja de la misma (h_4).

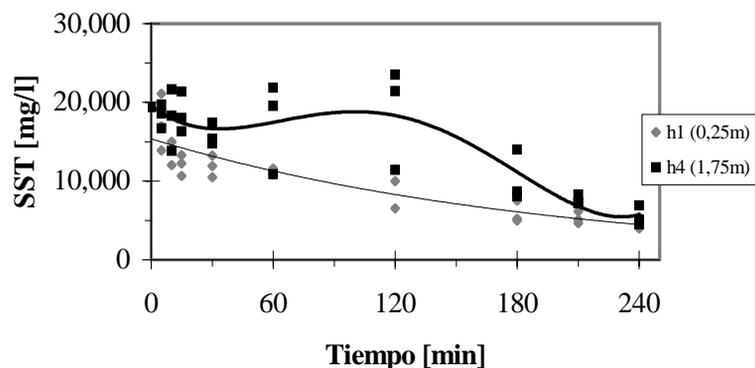


Figura 2: Efluente de pelambre: Evolución de los sólidos en suspensión totales durante los ensayos de sedimentación.

Después de dos a cuatro horas de sedimentación, se observa una disminución significativa de la concentración de sólidos suspendidos totales (de 18.000 mg/l a 6.500 mg/l), independientemente de la altura. La concentración de sólidos en h_1 decrece exponencialmente durante todo el tiempo de sedimentación. La concentración observada en h_4 , decrece en la primera hora de sedimentación, aumenta en la segunda y finalmente decrece de nuevo hasta alcanzar la misma concentración final de sólidos suspendidos alcanzada a la altura h_1 .

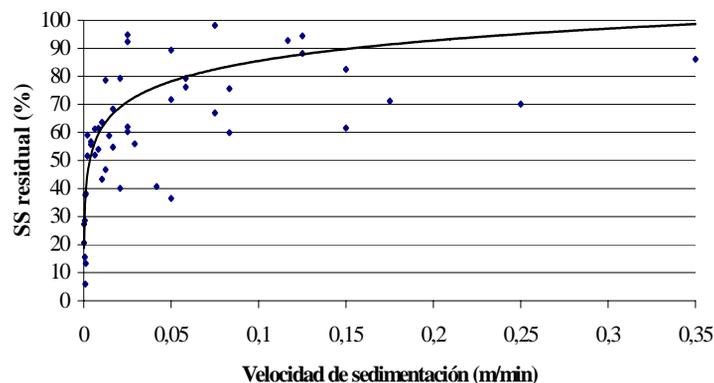


Figura 3: Efluente de pelambre: Eliminación de sólidos en suspensión frente a Velocidad de sedimentación.

Como se puede ver en la Figura 3, la curva de sedimentación crece de forma logarítmica, observándose que a velocidades de sedimentación mayores de 0,1 m/min sólo se elimina una pequeña fracción de sólidos en suspensión residuales (70%); lo que implica una reducción del 30%. Igualmente con una velocidad de 0,02 m/min se

consiguió una eliminación del 35%, por lo que a efectos de diseño se puede utilizar esta velocidad.

Tabla 1: Efluente de pelambre: Comparación entre sedimentación primaria y tamizado del agua residual de pelambre.

PARÁMETRO	Efluente original	Efluente tamizado	Efluente sedimentado
pH	12,3	12,3	12,3
Sólidos en suspensión totales SST [mg/l]	19.400	17.600	6.080
Sólidos en suspensión volátiles SSV [mg/l]	9.240	8.450	3.450
SS Residuales [%]	100	31,3	90,9
Recuperación SST [%]	---	68,7	9,1
Sólidos disueltos totales SDT [mg/l]	40.760	35.120	35.450
Sólidos disueltos volátiles SDV [mg/l]	24.470	23.880	24.220
Demanda química de oxígeno DQO [mg/l]	39.200	31.100	28.967
Sulfuros [mg/l]	2.258	2.130	2.185
Cloruros [mg/l]	20.100	18.500	17.460

Como se puede observar en la Tabla 1, durante ambos tratamientos no se produce variación del pH, manteniéndose en 12,3. Las concentraciones de sólidos en suspensión totales y volátiles, la DQO, sulfuros y cloruros disminuyen de forma más efectiva durante los experimentos de sedimentación que en los de tamizado.

2.2. Coagulación-Floculación

Estos experimentos se realizaron con cuatro coagulantes diferentes: Sulfato de Aluminio ($Al_2[SO_4]_3$), Cloruro de Aluminio ($AlCl_3$), Sulfato Férrico ($Fe_2[SO_4]_3$) y Cloruro Férrico ($FeCl_3$), y tres polímeros diferentes: catiónico, aniónico y un polímero natural extraído de cactus. Las eficacias de eliminación de los diferentes coagulantes y polímeros se presentan en las Figuras 4 y 5.

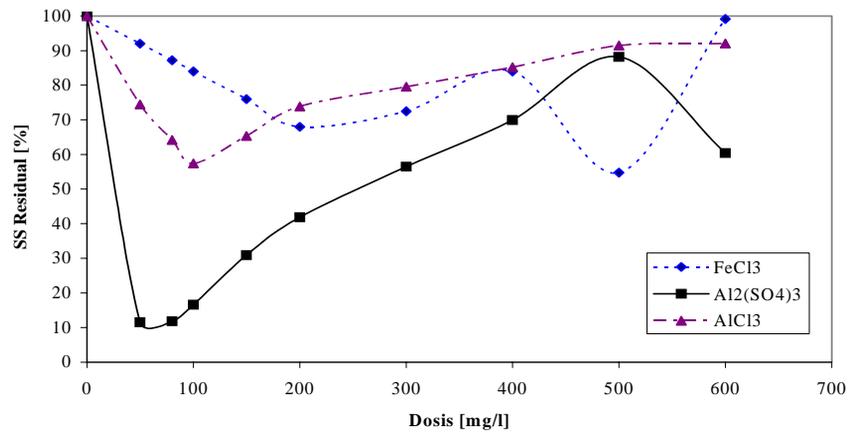


Figura 4: Efluentes de pelambre: Determinación de la dosis óptima de coagulante.

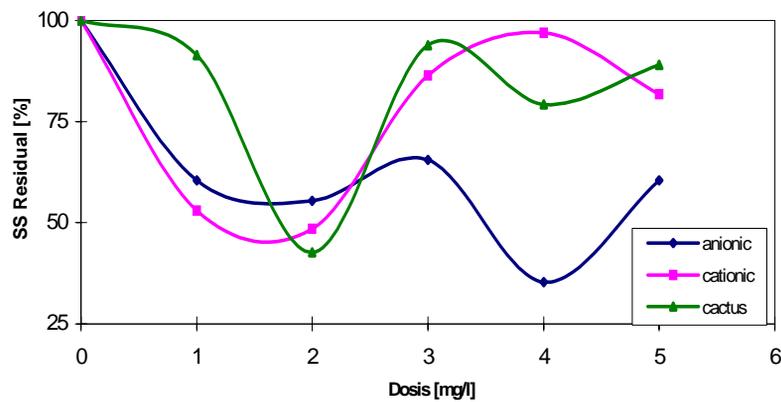


Figura 5: Efluentes de pelambre: Determinación de la dosis óptima de polímero.

Como resultado de estas pruebas se establece que concentraciones de 80 mg/l $Al_2(SO_4)_3$ y 4 mg/l polímero aniónico constituyen las dosis óptimas en el proceso de coagulación - floculación. Con el coagulante $Fe_2(SO_4)_3$ también se alcanzan buenas eficacias de eliminación, pero se forma un precipitado negro de sulfuro de hierro, lo que eventualmente podría producir un efecto adverso sobre la calidad del cuero si el agua se reutiliza. Por esta razón, los resultados de esta experiencia no se presentan en los gráficos anteriores.

2.3. Sedimentación secundaria vs. flotación

Tras el proceso coagulación-floculación es necesaria la eliminación de los flóculos formados. Para escoger la alternativa más apropiada, se evalúan los tratamientos de sedimentación secundaria y flotación, tomando como parámetro de comparación la disminución de la concentración de sólidos en suspensión totales.

Para realizar las pruebas de sedimentación secundaria, se procede de idéntica manera que en la sedimentación primaria.

Las pruebas en la flotación se realizan sometiendo al agua a diferentes presiones (de 3 a 6 bar), con una tasa de reciclo de 15%. Una menor entrada de aire presurizado se muestra insuficiente para lograr la flotación de los sólidos en el tanque. Una excesiva dosis de aire disuelto produce alta turbulencia y el floculo se destruye. Los mejores resultados se obtienen cuando se aplica una presión de 5 bar.

Las eficacias de la sedimentación y de la flotación de los efluentes de pelambre, se pueden comparar a partir de los resultados presentados en la Tabla 2.

Tabla 2: Efluentes de pelambre: Comparación entre sedimentación secundaria y flotación.

Corriente	SS [mg/l]	SS Residuales [%]	Eliminación SS [%]
Efluente original	19.420	100	–
Efluente sedimentado	6.075	31,3	68,7
Efluente coagulado/sedimentado	2.144	11,0	89,0
Efluente coagulado/flotado	10.126	52,1	47,9

Como se puede observar, se logra una mayor eliminación mediante la sedimentación secundaria. La flotación en este caso no ofrece buenos resultados al no producirse la flotación de las partículas coaguladas.

2.4. Filtración

Inicialmente se propone la filtración como etapa final del tratamiento, aunque la eliminación de sólidos observada en las etapas preliminares (alrededor del 90%) garantiza que el efluente pueda ser reciclado, razón por lo que se descarta la operación de filtración.

2.5. Plan de tratamiento definitivo

A la vista de estos resultados se propone como tratamiento óptimo el indicado en la Figura 6 que consta de tres operaciones: Sedimentación primaria, Coagulación y

Sedimentación final. Como resultado de este tratamiento, se obtienen 400 ml/l de lodo primario y 184 ml/l de lodo secundario. Teniendo en cuenta que el lodo obtenido no contiene cromo, éste podría utilizarse para compostaje.

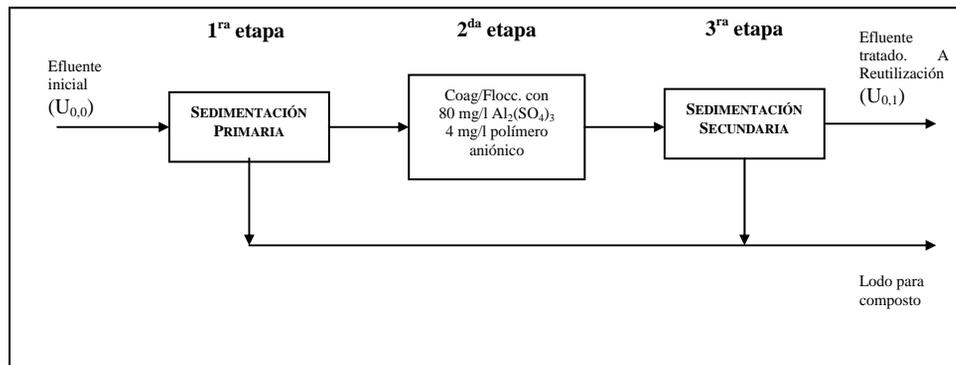


Figura 6: Efluentes de pelambre: Propuesta final de tratamiento para su reutilización.

Los análisis completos del efluente de pelambre antes, ($U_{0,0}$), y después, ($U_{0,1}$), del proceso de tratamiento se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Efluente de pelambre: Características antes y después del tratamiento.

Parámetro	Efluente original ($U_{0,0}$)	Efluente tratado ($U_{0,1}$)
SS [mg/l]	19.420	1.480
SS Residuales [%]	100	7,6
Sólidos disueltos [mg/l]	30.708	42.624
pH	13,2	13,0
Sulfuros [mg/l]	2.258,3	1.790,5
Calcio [mg/l]	3.120	1.200
Cloruros [mg/l]	20.100	9.400
DQO [mg/l]	39.200	26.267

3. TRATAMIENTOS DEL EFLUENTE DE CURTIDO

Dado que los efluentes de curtido contienen sólidos en suspensión finos y gruesos, en la Figura 7 se muestra el plan de trabajo propuesto para la obtención de un efluente que sea reciclable.

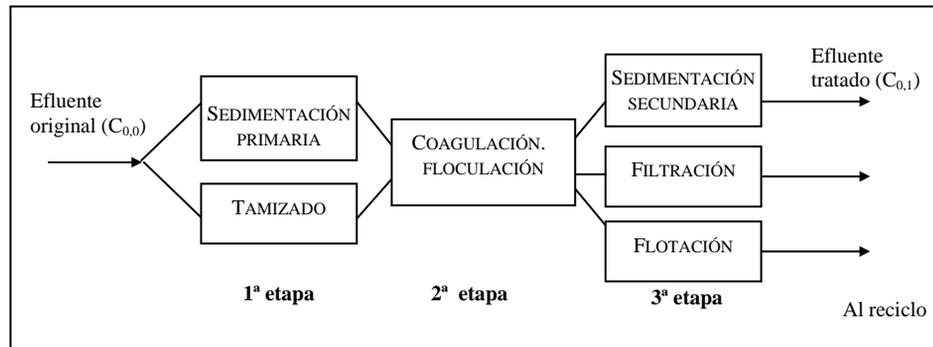


Figura 7: Efluentes de pelambre: Plan de evaluación de tratamientos.

3.1. Sedimentación primaria vs. tamizado

Como ya se indicó, los equipos de sedimentación y tamizado son usualmente utilizados para eliminar los sólidos en suspensión más grandes. En esta primera etapa se comparan los resultados de la operación tamizado (malla 40), con los obtenidos en una columna de sedimentación de 2 m de altura.

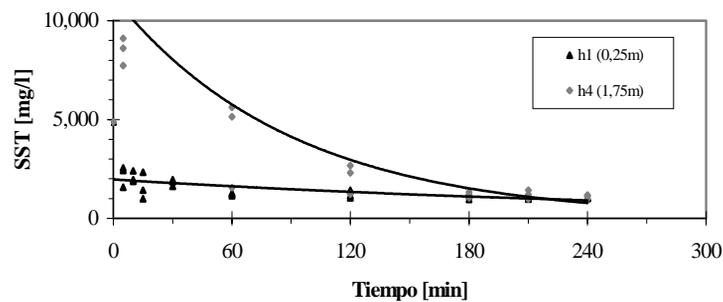


Figura 8: Efluentes de curtido: Sólidos en suspensión totales durante los ensayos de sedimentación primaria.

Como se observa en la Figura 8, la concentración de partículas en la zona de compresión alcanza un valor de alrededor 10.000 mg/l. A medida que avanza el tiempo de sedimentación, los valores decrecen, alcanzándose la misma concentración final en los cuatro puntos de muestreo, 1.200 mg/l.

En la Figura 9 se muestra que velocidades de sedimentación de 2 cm/min ó 1,2 m/h promueven una eliminación del 60% de los sólidos suspendidos, ya que las partículas son mayores a 200 μm . Esta velocidad de sedimentación de 1,2 m/h es apropiada para diseño. Para reducir la concentración de SST hasta 1.160 mg/l, la velocidad de sedimentación debería reducirse hasta cerca de 0,6 m/h.

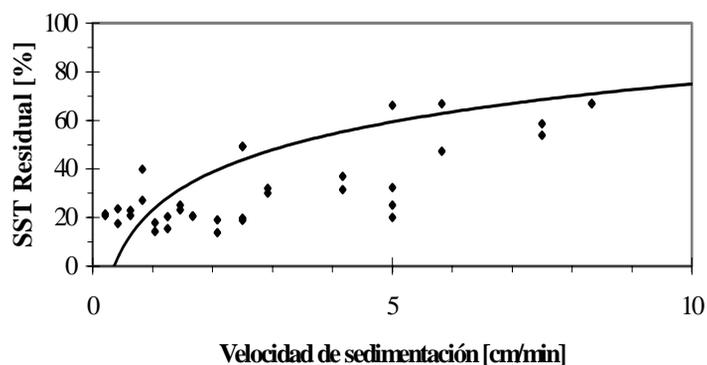


Figura 9: Efluente de curtido: Eliminación de sólidos en suspensión vs. Velocidad de sedimentación.

Al comparar los resultados de las pruebas de sedimentación y tamizado puede observarse en la Tabla 4, que durante los experimentos de tamizado se reduce la cantidad de sólidos suspendidos totales en el efluente original casi en un 50%, pero esta eliminación no resulta tan efectiva como la obtenida mediante sedimentación. El tamizado depende del tamaño de partícula y no de la aglomeración o aglutinación durante la operación de tamizado, por lo que sólo las partículas mayores de $425\mu\text{m}$ son eliminadas del efluente. Con la reducción de la DQO la sedimentación es más efectiva que el tamizado.

Tabla 4: Efluente de curtido: Comparación entre sedimentación primaria y tamizado.

Corriente	SS [mg/l]	SS residual [%]	Recuperación [%]
Efluente original	4.875	100	–
Efluente sedimentado	956	19,6	80,4
Efluente tamizado	2.623	53,8	46,2

3.2. Coagulación-Floculación

Las pruebas de coagulación-floculación son sólo aplicables al efluente previamente sedimentado, porque, como ya se indicó anteriormente, los experimentos de tamizado no son efectivos. La coagulación-floculación permite un efecto adicional en la eliminación de SST en el efluente de curtido previamente sedimentado. El máximo porcentaje de eliminación se obtiene al utilizar una dosis de 400 mg/l de sulfato férrico. Pero, debido a que ambos metales se hidrolizan en el agua y forman complejos metálicos, se crean varias especies solubles. A bajas concentraciones se obtiene una eficacia similar y las altas dosis de sulfato de aluminio originan un efecto inverso, de modo que la eficacia de la coagulación-floculación disminuye. Dado que

el hierro tiene una mucho menor solubilidad a pH 4, cabe esperar mejores resultados con la precipitación del hierro, lo que se ha confirmado en los resultados de coagulación-floculación.

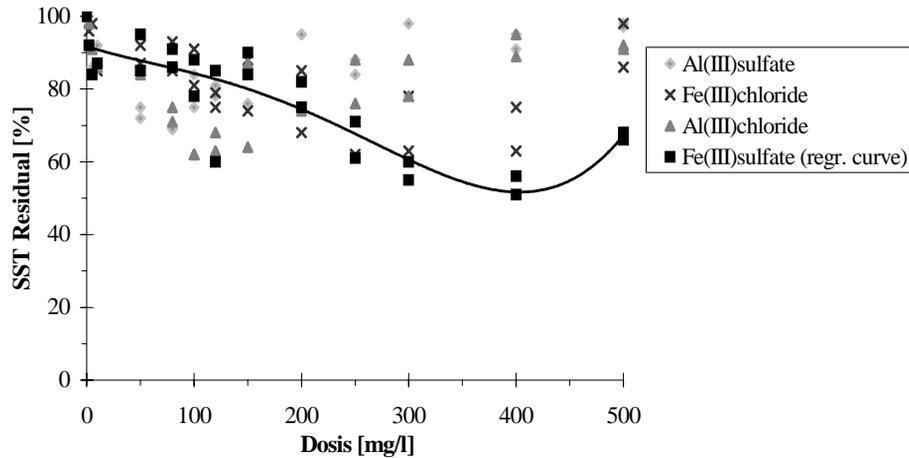


Figura 10: Efluente de curtido: Determinación de la dosis óptima de coagulante.

Como se puede observar en la Figura 10, la eficacia de la coagulación se incrementa con la dosis de coagulante, hasta alcanzar su óptimo a la dosis de 400 mg/l. Esta dosis relativamente alta es probablemente debida a la baja concentración de SST en el efluente pre-sedimentado. Se requiere una gran cantidad de coagulante para producir una buena precipitación y para tamizar pocas partículas. Tampoco se reduce significativamente la concentración de cromo a pesar de sus altas concentración en el efluente pre-sedimentado.

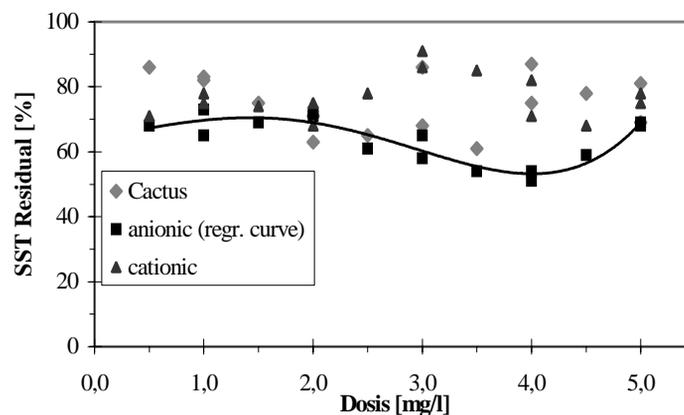


Figura 11: Efluente de curtido: Determinación de la dosis óptima de coagulante.

En los ensayos de floculación, la adición de polímero produce un efecto adicional de menor importancia, como se puede observar en la Figura 11. Los polímeros de cadena larga se fijan a varias partículas y forman un puente entre ellas. El polímero aniónico Praestol 650 TR, una poliacrilamida modificada, es el único polímero que mejora los resultados de las pruebas coagulación-floculación cuando se utiliza sulfato de aluminio.

3.3. Eliminación de los flóculos

Para eliminar los flóculos formados se compara los tratamientos de sedimentación y flotación. El mejor resultado para la flotación se consigue con una recirculación del 15% y una presión de 5 bar, obteniéndose un efluente con una concentración de sólidos en suspensión de 730 mg/l. Mediante las pruebas de sedimentación secundaria, se obtiene un efluente con 610 mg/l de SST y una mayor eliminación de DQO.

El pH no varía con ninguno de los tratamientos de eliminación de flóculos, ya que éstos son sólo tratamientos físicos. Ninguno de los coagulantes tiene un efecto satisfactorio porque actúan como ácidos débiles y el efluente de curtido es altamente ácido. La concentración de cromo disminuye sólo ligeramente mediante ambas operaciones de eliminación debido a que el cromo empieza a precipitar a pH 4,5 como $\text{Cr}(\text{OH})_3$. El efluente de curtido, sin embargo, mantiene pH 4 durante la coagulación-floculación y durante el tratamiento de eliminación. Aunque la sedimentación secundaria produce mejores resultados que la flotación, en general no se consigue una eliminación sustancial de los sólidos suspendidos, por lo que en este caso no se recomienda esta etapa del tratamiento.

La máxima eficacia de filtración se obtiene durante las dos primeras horas de filtración, pero la concentración residual de SST es mayor que la obtenida por coagulación y sedimentación secundaria. (1.160 mg/l a 770 mg/l) lo que no desacredita la introducción de la filtración en los procesos de tratamiento primarios.

El pH y la concentración de cromo varían durante el tratamiento de filtración, observándose lógicamente una clara disminución de la DQO.

3.4. Plan de tratamiento definitivo

A la vista de los resultados obtenidos, el tratamiento óptimo de los efluentes de curtido recomendado consiste solamente en una sedimentación primaria como se indica en la Figura 12. Como resultado de esta operación, se obtienen aproximadamente 51 ml/l de lodo. Debido a que este lodo contiene cromo, es recomendable su eliminación por separado, en un vertedero de seguridad.

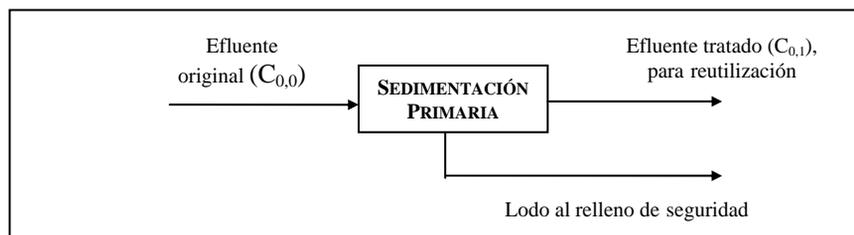


Figura 12: Efluente de curtido: Propuesta final de tratamiento para la reutilización del efluente.

El análisis del efluente de curtido antes y después del proceso completo de tratamiento se indica en la Tabla 5.

Tabla 5: Efluente de curtido: Análisis total antes y después del tratamiento.

Parámetro	Efluente original (C _{0,0})	Efluente tratado (C _{0,1})
Sólidos suspendido, SS [mg/l]	4.875	956
SS residuales [%]	100	19,6
pH	4,5	4,5
Cromo [mg/l]	372	309

4. CONCLUSIONES

- ◆ La sedimentación primaria en combinación con un tratamiento de coagulación – floculación, utilizando 80 mg/l de sulfato de Aluminio y 4 mg/l de coagulante aniónico (Paestrol), seguida de una sedimentación secundaria posterior para eliminar los flóculos formados es la propuesta de tratamiento para la reutilización del efluente de pelambre.
- ◆ Durante este tratamiento para el efluente de pelambre, el pH se mantiene constante y se produce una ligera disminución de la concentración de sulfuros. En la posterior etapa de reciclaje, dicha disminución deberá ser compensada para el reuso.
- ◆ Una etapa de sedimentación primaria es suficiente para alcanzar la calidad deseada de efluente de curtido, previo el reciclaje del mismo.
- ◆ El efluente de curtido, antes de ser reciclado requiere de un ajuste de los valores de concentración de cromo y acidez.

- ◆ Los residuos sólidos generados a partir del tratamiento primario del efluente de curtido, deben ser dispuestos en un relleno de seguridad, debido a su considerable contenido de cromo.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Comunidad Europea, quien financió a través del proyecto INCO-DC, la realización de esta investigación, y a la Escuela Politécnica Nacional en cuyos laboratorios se realizaron las pruebas y análisis respectivos.

REFERENCIAS

- American Public Health Association et al. (1995) Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th edition, Washington.
- Benefield, L. D.; Judkins, J. F.; Weand, B. L. (1982) Process chemistry for water and wastewater treatment, Prentice-Hall, New Jersey.
- Claas, C., Moraes Maia, R. (1994) Manual basico de residuos industriais de curtume, Porto Alegre.
- Cytec, (2000) Personal information about product *Superfloc*, Bogota.
- Frankel, A. M. (1989) Tecnología del Cuero, Editorial Albatros, Buenos Aires.
- Hach (1996) Procedures manual, spectrophotometer, Hach Company, U.S.A..
- Hahn, H. H. (1985) Physical and Chemical Aspects of Coagulation in Water Technology, in WaBoLu 62, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
- Henkel, S. A. (1994) Mecanismo de engraxe - principais parâmetros, Brasil.
- Hidalgo, D. H., (2000) Información personal sobre técnicas de curtición, Quito.
- Hoinacki, E.; Gutheil, N. C. (1978) Peles e Couros, Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), Brasil.
- Jekel, M. (1987) Flockung, DVGW-Fortbildungskurs 6, Wasseraufbereitungs-technik für Ingenieure, Bonn.
- Jekel, M.; Drewes, J. E. (1994) Sript zur Vorlesung *Wasserreinigung II*, Berlin.
- Muñoz, M. (1996) Manuscrito de la clase *Plantas de Potabilización*, Quito.
- Muñoz, M., Hidalgo, D. (1999) Reducción de impactos ambientales en la industria del cuero, Quito.
- Rojas, C.; Zarate, M. (1993) Guía técnica para la minimización de residuos en curtiembres, Lima.

ESTUDIOS DE RECICLAJE DE LOS EFLUENTES DE PELAMBRE Y CURTIDO DE UNA CURTIEMBRE

Marcelo Muñoz y Daniel Hidalgo

Escuela Politécnica Nacional (EPN)

Calle Ladrón de Guevara E II – 253. Quito (Ecuador)

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente en Ecuador la mayoría de las curtiembres, concentradas en las provincias de Tungurahua y Cotopaxi, descargan sus aguas residuales a los ríos sin ningún tratamiento previo. Ante esta realidad y en el afán de desarrollar tecnologías limpias para reducir los impactos ambientales de las curtiembres, el Proyecto INCO-DC “Reduction of Environmental Impacts of Leather Tanneries” se ha propuesto una estrategia de tratamiento integral de aguas residuales, que incluye la segregación, depuración y reutilización de efluentes específicos.

Los efluentes más contaminantes de una curtiembre son los de pelambre y curtido; por lo que es claramente deseable su reciclaje. Ambos efluentes deben ser acondicionados antes del reciclaje; para ello, se han evaluado alternativas para el reciclado del efluente de pelambre mediante sedimentación primaria, coagulación-floculación y sedimentación secundaria, mientras que para los efluentes de curtido se propone simplemente un proceso de sedimentación primaria según se indicó en un trabajo anterior. Mediante estas operaciones unitarias primarias, se consigue que los efluentes cuenten con características adecuadas para su reciclado, previo acondicionamiento con reactivos químicos frescos hasta alcanzar las concentraciones necesarias para el pelambre y curtido respectivamente.

Investigaciones realizadas en el proyecto citado indican que el proceso de curtido demanda aproximadamente 40 m^3 de agua por cada tonelada de piel cruda, que es la materia prima. El presente trabajo se enfoca a optimizar el uso de los recursos hídricos y permite, además, reciclar los productos químicos de los licores residuales de las tenerías.

El esquema metodológico central de la presente investigación consiste en separar los efluentes y reutilizar los de mayor carga contaminante, después de que éstos hayan sido previamente tratados o acondicionados para este efecto. En la Figura 1 se muestra el esquema global del plan de tratamiento propuesto, para una curtiembre tipo (Ecuatoriana de Curtido Salazar, S.A.).

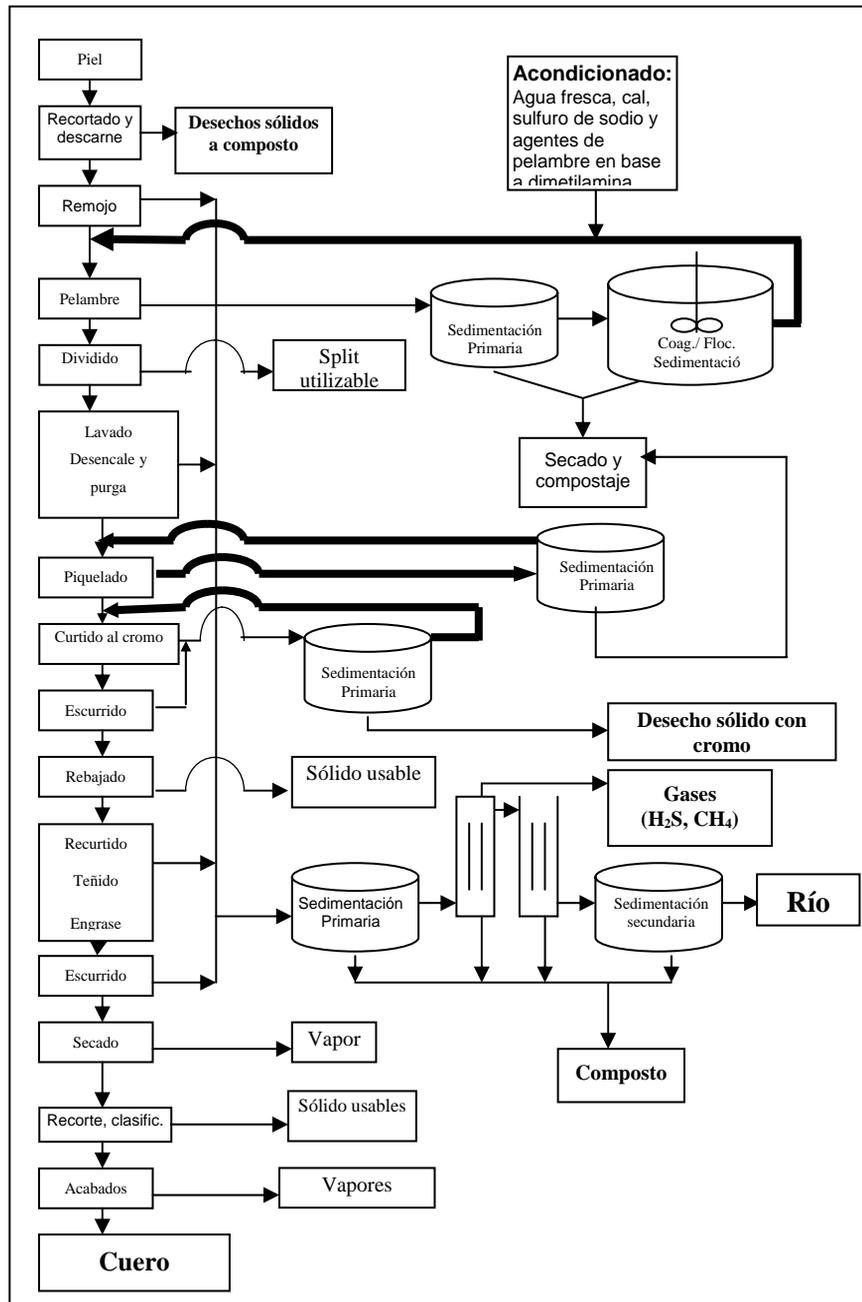


Figura 1: Sistema integral de reciclaje propuesto en la fabricación de cuero en la curtiembre Ecuatoriana de Curtidos Salazar S.A.

2. RECICLAJE DEL EFLUENTE DE PELAMBRE

Como se ha indicado anteriormente, el efluente de pelambre antes de ser reciclado tiene que ser sometido a un proceso de tratamiento y acondicionamiento. Un aspecto importante a considerar es la concentración de sólidos disueltos en las diferentes etapas de reciclaje, la cual no se reduce significativamente por el tratamiento anterior. Esto implica que debe realizarse una renovación de agua del 20% mínimo siendo, por tanto, reciclada el 80% del agua de pelambre.

2.1. El proceso de pelambre convencional

Para poder reciclar los efluentes, es indispensable conocer el proceso de producción que los origina. En las primeras columnas de las Tabla 1a y 1b se presenta el proceso convencional de pelambre utilizado en la curtiembre E.C.S.

Tabla 1a: Procesos convencionales y modificado de la etapa de remojo/pelambre.

SISTEMA CONVENCIONAL			SISTEMA PROPUESTO		
Producto/etapa del proceso	% referido al peso de piel salada	Tiempo [h]	Producto/etapa de proceso	% referido al peso de piel salada	Tiempo [h]
PRE-REMOJO			PRE-REMOJO		
Agua T Ambiente	300		Agua, T ambiente	300	
Leatherpon SL*	0,05	24	Leatherpon SL*	0,08	24
Ecurrir el baño			Ecurrir baño predescarnar pieles		
REMOJO			REMOJO		
Agua, 28°C	150		Agua, 30°C	150	0,17
Leatherpon SL*	0,05	0,5	Ecurrir el baño		
Ecurrir el baño			Agua, 30°C	200	
Agua, 28°C	200		Leatherpon SL*	0,05	
Leatherpon SL*	0,05		Pellazym 4D**	0,16	3
Carbonato de Ca	0,3	3	Ecurrir el baño		
Ecurrir el baño			Agua, 28°C	150	0,17

Tabla 1b: Procesos convencionales y modificado de la etapa de remojo/pelambre. (Continuación)

SISTEMA CONVENCIONAL PELAMBRE			SISTEMA PROPUESTO PELAMBRE		
Producto/etapa del proceso	Peso de piel salada [%]	Tiempo [h]	Producto/etapa de proceso [%]	Peso de piel salada	Tiempo [h]
Agua, 30°C	150,00		Efluente tratado de pelambre	160,00	0,50
Lissan BPA**	0,30		Añadir:		
Sulfuro de sodio	1,20	0,50	Agua, 28°C	40,00	
Reposo		0,50	Sulfuro de Sodio	X/2****	
Añadir:			Cal	Y****	0,50
Cal	2,80		Añadir:		
Sulfuro de Sodio	1,20	0,50	Sulfuro de Sodio	X/2****	
Reposo		0,50	Lissan BPA***	0,30	1,00
Añadir:			Reposo		1,00
Cal	1,00				
Leatherpon SL*	0,10	0,50			
Reposo		0,50			

Notas : * Tensoactivo biodegradable, ** Agente biológico para remojo enzimático, *** Agente orgánico de pelambre, **** X y Y se refieren a los porcentajes de sulfuro de sodio y cal, que tienen que ser añadidos para completar las cantidades requeridas.

2.2. Proceso de pelambre modificado

Las modificaciones realizadas al proceso convencional de la curtiembre E.C.S son las siguientes:

- i) Después del pre-remojo, las pieles son descarnadas.
- ii) Se utilizan agentes enzimáticos auxiliares en el proceso de remojo para acelerar la rehumidificación de la piel.
- iii) Se elimina la adición de tensoactivos en el agua de pelambre, ya que su reemplazo no es necesario en cada ciclo.

Las características del proceso modificado se detallan también en la Tabla 1.

Para evaluar la factibilidad del proceso se realizó una serie de cinco ciclos ($Up_{1.1}$, ..., $Up_{1.2}$). Los resultados del efluente original y de los efluentes obtenidos en cada ciclo se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2: Análisis de los diferentes ciclos de reciclaje del efluente de pelambre.

Parámetro	Proceso Inicial		Primer Ciclo		Segundo Ciclo	
	Efluente Original (Up _{0,0})	Efluente Tratado (Up _{0,1})	Efluente Original (Up _{1,0})	Efluente Tratado (Up _{1,1})	Efluente Original (Up _{2,0})	Efluente Tratado (Up _{2,1})
pH	13,6	13,6	13,7	13,6	13,5	13,5
DQO [mg/l]	41.836	4.850	72.833	70.900	37.867	34.800
SS [mg/l]	35.813	600	32.860	11.560	20.450	3.000
Sólidos disueltos [mg/l]	36.639	50.856	67.488	85.760	38.587	50.328
Sulfuros [mg/l]	3.221	2.554	4.326	4.000	2.055	2.812
Calcio [mg/l]	1.150	1.100	3.800	2.840	346	192
Parámetro	Tercer Ciclo		Cuarto Ciclo		Quinto ciclo	
	Efluente Original (Up _{3,0})	Efluente Tratado (Up _{3,1})	Efluente Original (Up _{4,0})	Efluente Tratado (Up _{4,1})	Efluente Original (Up _{5,0})	Efluente Tratado (Up _{5,1})
pH	12,70	12,70	11,60	11,50	11,80	11,80
DQO [mg/l]	33.767	28.415	39.529	38.033	19.167	12.667
SS [mg/l]	10.100	8.100	22.060	2.620	8.540	1.120
Sólidos disueltos [mg/l]	44.572	40.028	16.952	31.300	30.952	27.744
Sulfuros [mg/l]	2.959	1.969	3.600	4.265	3.286	3.433
Calcio [mg/l]	1.360	1.250	429	395	1.024	922

En la Figura 2 se puede observar que la concentración de los sólidos disueltos no se incrementa en cada ciclo de reutilización, si no que tiende a disminuir.

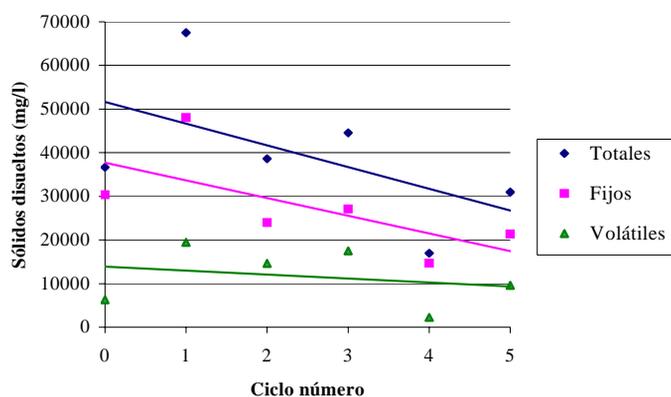


Figura 2: Variación de sólidos disueltos en cada ciclo de reciclaje de los efluentes de pelambre.

2.3. Evaluación de los ciclos de reciclado

El reciclaje de los efluentes de pelambre, basado en el acondicionamiento con agua y productos químicos, se evaluarán aquí comparando el método modificado con el convencional, respecto al uso de agua y productos químicos. Adicionalmente, es necesario evaluar la calidad del cuero obtenido.

Uso de agua y productos químicos

Las cantidades de productos químicos y agua añadidos y la cantidad de lodo obtenido en cada ciclo se indican en la Tabla 3.

Calidad del cuero

Las pruebas iniciales de reciclado del efluente de pelambre fueron realizadas con 240% de agua reciclada y 60% de agua fresca (los porcentajes están referidos al peso de piel predescarnada). El cuero, después del pelambre presentaba una piel insuficientemente depilada, encontrándose pieles en el 20% de la superficie de la pieza tratada.

Para aumentar la calidad del proceso, fue necesario incrementar la concentración inicial de productos químicos en el licor de pelambre. Esto se logró disminuyendo el porcentaje de agua de proceso de 240% a 160% del efluente de pelambre reciclado y de 60% a 40% el de agua fresca (los porcentajes están referidos al peso de piel predescarnada) (Ver Tabla 1).

Con estos últimos procesos, el cuero obtenido tiene las siguientes características:

- i) Soltura, superficie bien definida.
- ii) Llenura, pero no excesivo hinchamiento de la piel, muy bien preparada para la posterior penetración de los agentes curtientes.
- iii) La piel apelambrada no presenta ninguna mancha.
- iv) Los procesos de pelambre fueron muy efectivos, no se encontró residuos de pelo.

Al observarse estas características, se concluye que el proceso modificado de pelambre con agua reciclada puede ser implementado a escala industrial.

Tabla 3: Productos químicos y agua añadidos y lodo obtenido en cada ciclo de reciclaje de productos.

Item	Ciclo 0	1° Ciclo		2° Ciclo		3° Ciclo		4° Ciclo		5° Ciclo		
		Cantidad añadida [kg]										
Agua	150,00	40,00	10,00	28,00	28,00	25,00	6,20	23,00	33,00	21,50	30,50	
Sulfuro de Sodio (Na ₂ S)	2,40	0,42	0,36	0,46	0,39	0,29	0,18	0,18	0,66	0,37	0,41	
Cal (Ca[OH] ₂)	3,80	0,14	0,61	0,25	0,60	0,02	0,45	0,09	0,72	0,03	0,76	
Agente org. de pelambre	0,30	0,00	0,08	0,00	0,08	0,00	0,05	0,00	0,08	0	0,08	
Peso de piel (kg)	100,00	25,00		28,00		15,60		28,00		26,00		
Lodo primario	(ml/l)	219,00	71,00		143,00		210,00		181,00		160,00	
	g/kg piel	19,80	8,60		17,20		25,30		21,80		19,30	
Lodo secundario	(ml/l)	127,00	154,00		83,00		233,00		271,00		119,00	
	g/kg piel	11,50	18,60		10,00		28,10		32,70		14,30	

3. RECICLAJE DE EFLUENTES DE CURTIDO

El efluente de curtido debe ser reciclado después de los procesos de tratamiento y acondicionamiento. El acondicionamiento y tratamiento consiste en una operación unitaria de sedimentación primaria. Antes de cada etapa de reciclaje, es necesario regular el valor del pH a 3, con el fin de que las sales de cromo no precipiten sobre la superficie de la piel. La concentración de sólidos disueltos no causa problemas en la operación de reciclaje, por lo que, en principio no es necesario reemplazar una cantidad de efluente de curtido por agua fresca.

3.1 El proceso de curtido convencional

En el proceso convencional de curtido en la curtiembre E.C.S., los procesos de piquelado y curtido son realizados en una misma etapa (un solo baño) mediante la adición de sales de cromo al licor de piquelado. Los requerimientos del proceso convencional se muestran en las Tablas 4a y 4b.

Tabla 4a: Proceso convencional y modificado de la etapa de curtido.

SISTEMA CONVENCIONAL				SISTEMA PROPUESTO			
Producto/ etapa de proceso	Peso de la piel pelambrada y dividida [%]	Tiempo [h]	Obs.	Producto/ etapa de proceso	Peso de piel en tripa [%]	Tiempo [h]	Obs.
DESENCALADO Y PURGA				DESENCALADO Y PURGA			
Agua, 35°C	150,00	0,25		Agua, 35°C	150,00	0,25	
Ecurrir el baño				Ecurrir el baño			
Agua, 35°C	150,00	0,25		Agua, 35°C	150,00	0,25	
Ecurrir el baño				Ecurrir el baño			
Agua, 35°C	30,00			Agua, 35°C	30,00		
Sulfato de Amonio	1			Sulfato de Amonio	1,00		
Bisulfito de sodio	0,50	0,75	pH =8,5	Bisulfito de Sodio	0,50	0,75	pH =8,5
Añadir:				Añadir:			
Agente Bate	0,40	0,50		Agente Bate	0,40	0,50	
Añadir:				Añadir:			
Agua, 35°C	170,00	0,25	pH =8,0	Agua, 35°C	170,00	0,25	pH =8,0
Ecurrir el baño				Descartar el agua			

Tabla 4b: Proceso convencional y modificado de la etapa de curtido. (Continuación)

SISTEMA CONVENCIONAL				SISTEMA PROPUESTO			
Producto/ etapa de proceso	Peso de la piel pelambrada y dividida [%]	Tiempo [h]	Obs.	Producto/ etapa de proceso	Peso de piel en tripa [%]	Tiempo [h]	Obs.
PIQUELADO Y CURTIDO				PIQUELADO			
Agua a T ambiente	200,00	0,25		Agua a T ambiente	200,00	0,25	
Ecurrir el baño				Ecurrir el baño			
Atmosferica agua	50,00			EFLUENTE TRATADO DE PIQUELADO *	50,00	0,25	pH=6,0 Conc. 2,5°Bé
Cloruro de sodio	7,00	0,25	Conc 7°Bé	Añadir:			
Añadir				Cloruro de Sodio	X**	0,25	Conc. 7°Bé
Acido fórmico	0,80	0,25		Añadir:			
Añadir:				Acido sulfúrico	Y**	2,00	pH=3,0
Acido sulfúrico	1,20	2,00	pH=3,0	Ecurrir el baño			
Añadir:				CURTIDO			
Opaloil LQ*	0,30	0,30		EFLUENTE TRATADO DE CURTIDO*	50,00		
Añadir:				Acido fórmico	Z**	0,08	pH=3,0
Sulfato de cromo	6,00	1,00		Añadir:			
Añadir:				Opaloil LQ	0,30	0,30	
Oxido de magnesio	0,40	8,00	pH=4,0	Añadir:			
			+ Aceite sintético	Sulfato básico de cromo	W***	1,00	
				Añadir:			
				Oxido de magnesio	0,40	8,00	pH=4,0

Notas: * Añadir agua fresca si el agua tratada no completa el 50%. ** Los porcentajes tienen que ser añadidos hasta ajustar el pH requerido.*** Porcentaje para completar la cantidad requerida.

3.2. Proceso de curtido modificado

Para las operaciones de reciclaje, es necesario modificar el proceso convencional de curtido mediante la separación del piquelado y el curtido propiamente dicho, en dos etapas diferentes (ver Tablas 4a y 4b). Antes de una sedimentación primaria, el efluente de piquelado puede ser utilizado en futuros ciclos.

Las pruebas de reciclaje del efluente de curtido, se realizaron en tres diferentes etapas para el curtido ($C_{p1.1}, \dots, C_{p3.1}$) y dos baños de piquelado ($K_{p2.1}, K_{p3.1}$).

Los análisis de cada etapa de reciclaje y del proceso inicial se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5: Análisis en diferentes ciclos de reciclaje del efluente del curtido.

PIQUELADO						
Parámetro	PROCESO INICIAL		PRIMER CICLO		SEGUNDO CICLO	
	Efluente original ($K_{p1.0}$)	Efluente tratado ($K_{p1.1}$)	Efluente original ($K_{p2.0}$)	Efluente tratado ($K_{p2.1}$)	Efluente original ($K_{p3.0}$)	Efluente tratado ($K_{p3.1}$)
pH	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
DQO [mg/l]	2.410	2.323	2.038	2.026	2.581	2.505
SS [mg/l]	4.540	195	700	30	42.185	1.879
Sólidos disueltos[mg/l]	50.744	54.133	43.632	43.526	56.266	54.467
CURTIDO						
Parámetro	PROCESO INICIAL		PRIMER CICLO			
	Efluente original ($C_{p0.0}$)	Efluente tratado ($C_{p0.1}$)	Efluente original ($C_{p1.0}$)	Efluente tratado ($C_{p1.1}$)		
pH	3,80	3,80	4,00	3,90		
DQO [mg/l]	1.733	1.650	2.950	2.474		
SS [mg/l]	370	130	3.120	1.096		
Sólidos disueltos[mg/l]	63.730	56.450	73.412	58.257		
Cromo [mg/l]	1.350	840	3.250	3.100		
Parámetro	SEGUNDO CICLO		TERCER CICLO			
	Efluente original ($C_{p2.0}$)	Efluente tratado ($C_{p2.1}$)	Efluente original ($C_{p3.0}$)	Efluente tratado ($C_{p3.1}$)		
pH	4,20	3,80	4,10	4,00		
DQO [mg/l]	1.168	971	3.932	3.256,		
SS [mg/l]	600	550	1.240	40,00		
Sólidos disueltos[mg/l]	42.956	33.229	144.612	113.044		
Cromo [mg/l]	2.170	1.740	3.190	3.050		

3.3. Evaluación de los ciclos de reciclado

El reciclaje de los efluentes de piquelado y curtido se evalúa mediante la comparación del método propuesto y el método convencional, con respecto al uso de agua y productos químicos. Además, es necesario evaluar la calidad del cuero obtenido.

Uso de agua y productos químicos

Las cantidades añadidas de productos químicos y agua, en cada ciclo, se detallan en las Tablas 6a y 6b.

Calidad del cuero

Todos los ciclos de reciclaje, el cuero obtenido tiene las siguientes características:

- i) Soltura, superficie bien definida.
- ii) Llenura, estructura compacta de la piel.
- iii) 0% de contracción del cuero a la temperatura de ebullición del agua.

A la vista de estas características, el cuero obtenido queda adecuadamente preparado para las siguientes etapas y procesos de acabado (incluyendo recurtido, teñido y engrase) y por tanto el proceso de reciclaje puede implementarse a nivel industrial.

Tabla 6a: Cantidades añadidas de agua y productos químicos en cada ciclo de reciclaje.

PIQUELADO							
Item	CICLO 0	PRIMER CICLO		SEGUNDO CICLO		TERCER CICLO	
	Cantidad añadida [kg]	Cantidad reciclada [kg]	Cantidad añadida [kg]	Cantidad reciclada [kg]	Cantidad añadida [kg]	Cantidad reciclada [kg]	Cantidad añadida [kg]
Agua	50,00	0,00	8,5	9,00	2,00	7,80	0,00
Cloruro de sodio (NaCl)	7,00	0,00	1,19	0,33	1,21	0,85	0,24
Acido fórmico	0,80	0,00	0,14	0,18	0,00	0,12	0,00
Acido sulfúrico	1,20	0,00	0,20	0,00	0,26	0,00	0,19
Peso de la piel (kg)	100,00	17,00		22,00		15,50	

Tabla 6b: Cantidades añadidas de agua y productos químicos en cada ciclo de reciclaje (Continuación).

CURTIDO							
Item	CICLO 0	PRIMER CICLO		SEGUNDO CICLO		TERCER CICLO	
	Cantidad añadida [kg]	Cantidad reciclada [kg]	Cantidad añadida [kg]	Cantidad reciclada [kg]	Cantidad añadida [kg]	Cantidad reciclada [kg]	Cantidad añadida [kg]
Agua	0,00	8,50	0,00	3,00	8,00	7,80	0,00
Acido fórmico (HCOOH)	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,08
Sulfato de cromo	6,00	0,04	0,98	0,13	1,19	0,08	0,85
Peso de la piel (kg)	100,00	17,00		22,00		15,50	

4. CONCLUSIONES

- ◆ Los efluentes de pelambre y curtido, tras ser segregados y sometidos a procesos primarios de tratamiento, pueden ser perfectamente reciclados.
- ◆ El reciclaje del efluente de pelambre requiere que en cada ciclo se realice una renovación del 20% de agua limpia.
- ◆ Tras cinco ciclos de reciclaje del efluente de pelambre, la concentración de sólidos disueltos no sólo se incrementa, si no que tiende a disminuir.
- ◆ La calidad de la piel “en tripa” obtenida a partir del reciclaje del efluente de pelambre es de características aceptables respecto al tratamiento convencionalmente empleado.
- ◆ El efluente de curtido, antes de ser reciclado requiere de un acondicionamiento de la concentración de cromo y de acidez.
- ◆ La calidad del cuero obtenido o “wet blue”, después del reciclaje del efluente de curtido es de muy buenas características.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Comunidad Europea, quien financió a través del proyecto INCO-DC, la realización de esta investigación, y a la Escuela Politécnica Nacional en cuyos laboratorios se realizaron las pruebas y análisis respectivos.

REFERENCIAS

- American Public Health Association et al. (1995) Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th edition, Washington.
- Benefield, L. D.; Judkins, J. F.; Weand, B. L. (1982) Process chemistry for water and wastewater treatment, Prentice-Hall, New Jersey.
- Claas, C., Moraes Maia, R. (1994) Manual básico de residuos industriais de curtume”, Porto Alegre.
- Cytec, 2000 (2000) Personal information about product *Superfloc*, Bogota.
- Frankel, A. M. (1989) Tecnología del Cuero, Editorial Albatros, Buenos Aires.
- Hach (1996) Procedures manual, spectrophotometer, Hach Company, U.S.A..
- Hahn, H. H. (1985) Physical and Chemical Aspects of Coagulation in Water Technology, in WaBoLu 62, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
- Henkel, S. A. (1994) Mecanismo de engraxe - principais parâmetros, Brasil.
- Hidalgo, D. H. (2000) Información personal sobre técnicas de curtición, Quito, 2000.
- Hoinacki, E.; Gutheil, N. C. (1978) Peles e Couros, Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), Brasil.
- Jekel, M. (1987) Flockung, DVGW-Fortbildungskurs 6, Wasseraufbereitungs-technik für Ingenieure, Bonn.
- Jekel, M.; Drewes, J. E. (1994) Skript zur Vorlesung Wasserreinigung II, Berlin.
- Muñoz, M. (1996) Manuscrito de la clase: *Plantas de Potabilización*, Quito.
- Muñoz, M., Hidalgo, D. (1999) Reducción de impactos ambientales en la industria del cuero, Quito.
- Rojas, C., Zarate, M. (1993) Guía técnica para la minimización de residuos en curtiembres, Lima.

TRATAMIENTO AEROBIO DE EFLUENTES DE CURTIDURÍAS: ESTADO DEL ARTE

José Luí́s Campos, Anuska Mosquera-Corral y Ramón Méndez

Departamento de Ingeniería Química

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

c/ Lope Gómez de Marzoa, s/n. E-15782 Santiago de Compostela

1. CARACTERÍSTICAS DE LOS EFLUENTES

Las aguas residuales generadas durante el proceso de curtido se caracterizan por su alto contenido de materia orgánica y de nitrógeno, así como una notable concentración de sales inorgánicas (cromo, cloruro, sulfuro y sulfatos) y sólidos en suspensión. Aceites y grasas suelen eliminarse en los residuos sólidos, por lo que su contenido no suele ser muy elevado. Dependiendo de las características del producto deseado y del proceso aplicado, los efluentes presentan distintas concentraciones de cada uno de los compuestos contaminantes como se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de efluentes globales de la industria de curtidos.

Par á metro (mg/l)	Ganesh <i>et al.</i> (2006)	Leta <i>et al.</i> (2004a)	Lefevre <i>et al.</i> (2005)	Ates <i>et al.</i> (1997)		
pH	7,08 ± 0.28	10,7 ± 0,2	7,7 ± 0,2	8,1	8,4	8,3
DQO _t	4800 ± 350	11153 ± 1672	2200 ± 700	5094	4947	4850
DQO _s	1950 ± 205		800 ± 300	2336	1770	2150
DBO		2905 ± 674		1760		
N-NH ₄ ⁺	128 ± 20	162 ± 12	150 ± 90			
ST	10265 ± 1460	6080 ± 936	36800 ± 8600			
SST	2820 ± 140		5300 ± 2400	2229	2239	2175
SSV	1505 ± 90		1300 ± 700		1131	
NTK	225 ± 18	1350 ± 548	270 ± 120	358	214	265
Cromo total	95 ± 55	33 ± 9		115	168	65
Cr ⁺³						
S ⁻²		650 ± 150		51	52	50
SO ₄ ⁻²		507 ± 120				
Salinidad*		7,3 ± 0,8				
Cl ⁻				10300	7601	490
PO ₄ ⁻³			7 ± 3		8,6	72

*porcentaje en peso

1.1. Sólidos en suspensión

Los sólidos en suspensión se definen como la cantidad de materia insoluble contenida en el agua residual. Están constituidos por por: i) sólidos con una rápida velocidad de sedimentación (pequeñas partículas de cuero, residuos de varios vertidos de reactivos...); ii) sólidos semicoloidales que no sedimentan pero que pueden ser filtrados de las disoluciones y provienen fundamentalmente de los procesos de encalado y de la curtición y recurtición con taninos vegetales.

1.2. pH

El pH del efluente descargado directamente puede variar entre 3,5 y 13,5. El pH bajo en las aguas residuales es causado por el uso de ácidos en los diferentes procesos y puede conducir a la disolución de metales pesados. Las aguas residuales con pH alto son generadas por la adición de cal en cantidades excesivas lo que causa deposiciones en la conducciones. De verse directamente, estas grandes fluctuaciones de pH ejercen un fuerte impacto en el medio acuático que puede dañar a plantas y animales.

1.3. Materia orgánica soluble

Las proteínas y sus productos de degradación constituyen el mayor aporte de materia orgánica al agua residual. Este parámetro se puede expresar en términos de DBO₅ o DQO. La DBO₅ se determina por un ensayo que dura 5 días pero hay que tener en cuenta que este tipo de efluentes tiene compuestos que son biodegradables pero que su tiempo de degradación es mucho mayor (por ejemplo, 20 días para los taninos vegetales). Por lo tanto, este parámetro no es especialmente indicado para valorar adecuadamente el impacto ambiental causado.

La relación DQO/DBO para los efluentes sin pretratamiento está entre 2:1 a 3:1, dependiendo esta relación de los reactivos usados en los diferentes procesos y de su velocidad de degradación.

1.4. Nitrógeno

Diversos compuestos presentes en las aguas contienen nitrógeno como parte de su estructura química. Los más comunes son el amonio, utilizado en el desencalado y el nitrógeno contenido en los materiales proteínicos provenientes de las operaciones de encalado y pelambre.

1.5. Sulfuro

El sulfuro proviene del empleo de Na₂S para el proceso de pelambre. En condiciones alcalinas, el sulfuro permanece en disolución pero a valores de pH menores de 9,5 se desprende en forma de H₂S, causando mal olor, efectos nocivos sobre la salud y problemas de corrosión. Si se vierte a aguas superficiales tiene efectos tóxicos, aunque existen bacterias que los pueden oxidar a compuestos inocuos, pero generando una gran demanda de oxígeno en el medio.

1.6. Sales

Los dos tipos de sales más comunmente encontrados son sulfatos y cloruros. La presencia de sulfatos se debe al uso de ácido sulfúrico y a los productos químicos que contienen sulfato sódico como subproducto de su elaboración (sales de cromo, agentes de recurtición,...). También se puede deber al proceso de oxidación de sulfuro. Los dos principales problemas generados por la presencia de sulfatos son que en condiciones anaerobias se reduce a sulfuro y que, además, aumenta las salinidad de las aguas receptoras. El sulfato puede ser eliminado por precipitación con otras corrientes de proceso que contengan calcio debido a la baja solubilidad del sulfato cálcico.

Los cloruros son introducidos como cloruro sódico en los procesos de preservación de la piel y de curtición. Pueden inhibir el crecimiento de plantas, bacterias y peces en las aguas superficiales e imposibilitan el reuso del agua para regadío.

1.7. Compuestos de cromo

Existen dos formas del cromo asociadas a la industria del curtido: el cromo trivalente y el hexavalente. El trivalente se emite en los efluentes de los procesos de curtición y recurtición y es vertido en forma soluble, aunque, cuando se mezcla con efluentes de otros procesos (especialmente si hay proteínas presentes), precipita rápidamente quedando retenido en los lodos producidos. Esto puede ser un problema, ya que las proteínas se pueden curtir parcialmente dando lugar a coloides muy estables que son resistentes a la degradación biológica. El vertido de cromo en forma soluble, incluso en concentraciones pequeñas, tiene efecto sobre la cadena alimenticia de los peces y posiblemente inhibe la fotosíntesis.

El cromo hexavalente raramente aparece en este tipo de efluentes. Es tóxico para los peces dado que penetra rápidamente la pared celular.

1.8. Otros metales

Otros metales que pueden ser vertidos en cantidades importantes son el aluminio, zirconio y cadmio. Su toxicidad dependerá de la presencia de materia orgánica, agentes complejantes y del pH.

1.9. Disolventes

Los disolventes son originados en las operaciones de eliminación de grasas y acabado. Estos compuestos pueden formar biopelículas que perjudican la transferencia de oxígeno en las aguas superficiales y también inhibir la actividad bacteriana.

2. PRETRATAMIENTOS

Para alcanzar unos parámetros adecuados de vertido, en este tipo de aguas residuales se aplican generalmente procesos biológicos. Dado que contienen compuestos que pueden causar problemas en los sistemas biológicos (sulfuro, cromo, fungicidas, taninos,...) se suele aplicar algún tratamiento previo.

En las curtiembres se generan dos tipos principales de efluentes líquidos: los ácidos y los básicos. Éstos deben mantenerse segregados para su procesamiento, antes de ser mezclados en el efluente final, por lo que es frecuente recurrir a sistemas de segregación y pretratamiento como el indicado en la figura 1. Es importante evitar dicha mezcla porque los efluentes básicos provenientes de la pelambre, que contienen sulfuro, al ser neutralizados con efluentes ácidos provenientes del piquelado, darán lugar a peligrosas emanaciones de sulfuro de hidrógeno. Por otra parte, la segregación de efluentes facilita la recuperación de residuos en forma de productos útiles y que éstos tengan una mayor pureza.

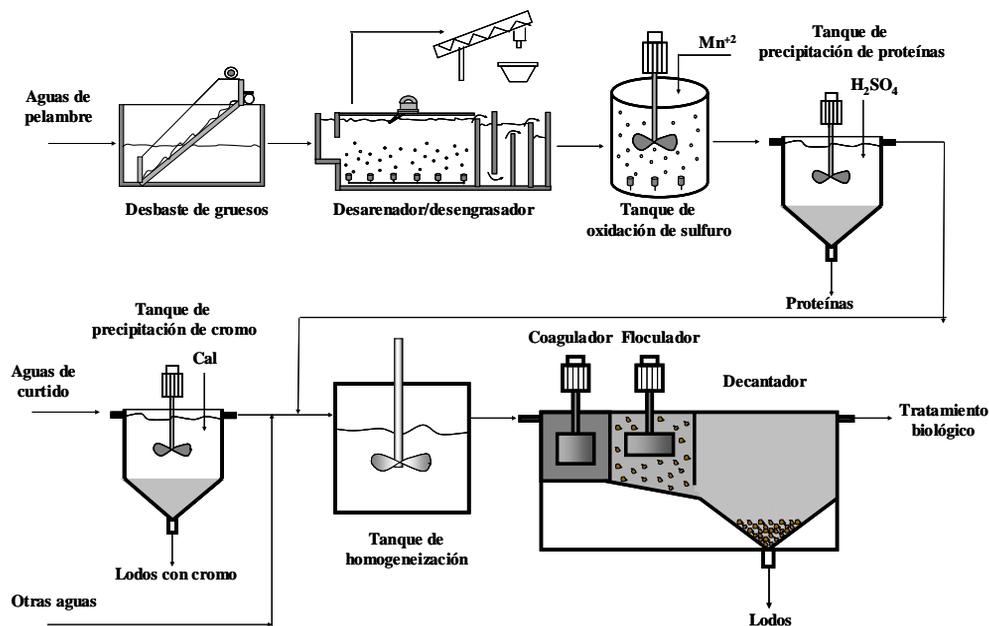


Figura 1: Esquema de un sistema de pretratamiento de aguas de curtidos.

2.1. Tratamientos mecánicos

Durante el desbaste se consigue una eliminación de sólidos gruesos entre el 30 y el 40% mediante el uso de rejillas o tamices. Dentro del tratamiento mecánico puede incluirse la separación de grasas y aceites por flotación.

2.2. Eliminación de sulfuros

El método más común para la eliminación de sulfuro es su oxidación con aire aunque también se ha propuesto su precipitación con sales de Fe^{2+} (Szpyrkowics *et al.*, 1991). Para prevenir la formación de sulfuro de hidrógeno, la oxidación se realiza a pH superior a 10 (Ecuación 1):



La cantidad estequiométrica de oxígeno requerida en este proceso es de $2 \text{ g O}_2/\text{g S}^{-2}$, sin embargo, en la práctica la dosis de oxígeno necesaria es mucho mayor dado que depende de varios factores, como la concentración de sulfuro, la temperatura y la eficacia del sistema de aireación. Como esta reacción es lenta, se suele agregar un catalizador, generalmente sulfato de manganeso, para reducir el tiempo de reacción. Las cantidades añadidas fluctúan entre $0,5$ y 1 kg/m^3 de agua residual.

Aparte del aire, la oxidación de los sulfuros puede hacerse con otros agentes oxidantes, como O_2 , HClO , Cl_2 , H_2O_2 y O_3 . Dependiendo del tipo de oxidante y del pH de la disolución, el sulfuro puede ser oxidado a sulfato (SO_4^{2-}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) o azufre elemental (S). El oxígeno actúa igual que el aire pero es bastante más caro. El hipoclorito y el cloro gas tienen la desventaja de generar compuestos organoclorados. El peróxido de hidrógeno oxida los sulfuros a azufre a pH neutro o ácido, mientras que a pH alcalinos (superiores a 8) se forman sulfatos. El empleo de este oxidante está limitado por su coste por lo que se recomienda usarlo como proceso de afino después de la oxidación catalítica aire/ Mn^{+2} para eliminar las concentraciones remanentes de sulfuro ($2-10 \text{ mg/l}$). Un efecto similar al del peróxido de hidrógeno se consigue con el uso de ozono.

2.3. Homogeneización

Con este proceso se consigue amortiguar las fluctuaciones de las corrientes provenientes de los distintos procesos y así obtener una mezcla uniforme en composición y caudal que permita una operación estable de la planta de tratamiento biológico. En el tanque de homogeneización pueden tener lugar tanto la coprecipitación de contaminantes como reacciones biológicas por lo que funcionaría como un reactor biológico sin retención de biomasa y llevaría a cabo una considerable eliminación de la DQO, requiriendo aireación además de agitación. Ates *et al.* (1997) observaron durante este proceso una eliminación del 20% de la DBO, un 19% de la

DQO soluble, así como una reducción del 10% del nitrógeno orgánico que se hidrolizaba a amonio.

2.4. Decantación primaria

Con este pretratamiento se separan sólidos de la fase líquida, disminuyendo las concentraciones de DBO, DQO y materias en suspensión sin necesidad de añadir productos químicos. Como ejemplo se puede citar que Song *et al.* (2000) alcanzaron porcentajes de eliminación de un 75% de sólidos en suspensión, 37,7% de DQO, 25,9% de DBO y 71,2% de cromo, en ensayos realizados en una columna de sedimentación en 1 hora, mientras que Ates *et al.* (1997) observaron que con la decantación primaria se lograba eliminar un 73% de los sólidos en suspensión, 51% de la DQO, 64% del cromo, 45% de la DBO y 37% del nitrógeno total. Porcentajes similares de eliminación de cromo (46-72%) fueron observados por Tadesse *et al.* (2006).

2.5. Precipitación cromo

La precipitación del cromo es una técnica relativamente simple y es más eficaz si se lleva a cabo en efluentes generados en el curtido y recurtido. La precipitación se alcanza elevando el pH por encima de 8 usando un álcali como hidróxido cálcico, óxido de magnesio, carbonato sódico, hidróxido sódico o aluminato sódico. El cromo y otros metales precipitan en forma de hidróxidos insolubles. El valor de pH requerido para la precipitación depende del tipo de cromo contenido en las aguas residuales a tratar. Tanto la materia particulada como los coloides tienen un efecto negativo sobre su eficacia puesto que las sales de cromo se adsorben sobre su superficie y no precipitan.

2.6. Precipitación de proteínas

Esta es una alternativa que se puede aplicar si se tratan separadamente las corrientes procedentes del pelambre y del curtido ya que después de la oxidación del sulfuro se pueden precipitar las proteínas que provienen de las pieles. Esto se logra cuando se alcanza su punto isoeléctrico a un pH determinado. La mayoría de estas proteínas alcanzan este punto a un pH de aproximadamente 5,5, por lo que el pH de la disolución suele bajarse utilizando ácido sulfúrico. Las aguas residuales ácidas provenientes del curtido, no deben usarse para este fin debido a que el cromo que contienen precipitará junto a las proteínas lo que impide un posterior uso de éstas. La precipitación de las proteínas y su posterior separación por filtración puede reducir un 50% la carga de DBO del efluente.

2.7. Coagulación-floculación

Mediante este proceso se puede eliminar un porcentaje alto de la DQO y de los sólidos en suspensión. Para optimizar el porcentaje de eliminación, se debe controlar el pH del efluente al valor en el que la coagulación-floculación sea más efectiva. Se

suelen usar coagulantes como el sulfato de aluminio, sulfato ferroso y floculantes poliméricos. Si anteriormente no se había llevado a cabo la precipitación del cromo, se formará hidróxido de cromo que precipita y se elimina junto al lodo. El sulfato ferroso también elimina posibles trazas de sulfuro.

El uso de este proceso ha sido ampliamente investigado en la depuración de aguas de curtiduría (Orhon *et al.*, 1998; Ates *et al.*, 1997). Orhon *et al.* (1998), usando sales de aluminio y hierro y un coagulante polielectrolítico aniónico, consiguieron una reducción del 52% de la DQO total y del 80% de los sólidos en suspensión mientras que Ates *et al.* (1997) reportan porcentajes en torno al 80% para la DQO total y mayores del 90% para los sólidos en suspensión.

Existen referencias en las que los flóculos formados en este proceso se pueden separar mediante flotación, siendo el sistema más empleado la flotación por aire disuelto.

En la Tabla 2 se presentan los porcentajes o niveles obtenidos por los diversos sistemas de pretratamiento para los diferentes parámetros del agua residual.

Tabla 2: Porcentajes de eliminación o concentraciones obtenidas con diversos sistemas de pretratamiento (European IPPC Bureau, 2003).

Parámetro	DQO %	DBO %	SS %	Cromo mg/l	S ²⁻ mg/l	NTK %
Eliminación grasa por flotación	20-40					
Oxidación sulfuro	10				10	
Precipitación cromo				5-10		
Homogeneización+ sedimentación	25-35	25-35	50-70	20-30		25-35
Homogeneización+ coagulación- floculación + sedimentación	50-65	50-65	80-90	2-5	2-10	40-50
Homogeneización+ coagulación- floculación+flotación	55-75	55-75	80-95	2-5	2-5	40-50

3. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS AEROBIOS

3.1. Procesos biológicos involucrados

Oxidación de la materia orgánica

Las bacterias heterótrofas llevan a cabo la oxidación de materia orgánica (Ecuación 2). Dichas bacterias tienen una velocidad de crecimiento y productividad mayores que

las de los demás microorganismos involucrados en la depuración de estas aguas residuales por lo que serán las predominantes en el sistema.



Nitrificación

La nitrificación es un proceso de dos etapas donde el amonio es primeramente oxidado a nitrito por las bacterias amonio-oxidantes (*Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*,...) y el nitrito producido es finalmente oxidado a nitrato por las bacterias nitrito-oxidantes (*Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrospira*,...) (Ecuaciones 3 y 4). Tanto las bacterias amonio-oxidantes como las nitrito-oxidantes son microorganismos autotróficos lo que supone que tengan una velocidad de crecimiento baja, razón por lo que la nitrificación suele ser el proceso limitante durante la eliminación de nitrógeno.



En las condiciones de oxígeno disuelto ($\geq 2 \text{ mg O}_2/\text{l}$) y temperatura ($\leq 20^\circ\text{C}$) a las que se operan habitualmente las plantas de tratamiento aerobias, la oxidación de amonio es más lenta que la de nitrito por lo que no se suele observar producción de nitrito. Sin embargo, la nitrificación parcial de amonio a nitrito no solo reduciría los requerimientos de oxígeno para la oxidación, sino que además disminuiría la cantidad de materia orgánica necesaria para la desnitrificación (Garrido *et al.*, 1997a). Este último aspecto es importante cuando la cantidad de materia orgánica disponible en el efluente no es suficiente para completar el proceso de desnitrificación, por lo que se necesitaría la adición de materia orgánica externa aumentando los costes de operación.

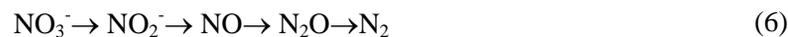
Oxidación aerobia de sulfuro

Las bacterias sulfuro-oxidantes pertenecen a un grupo bacteriano muy heterogéneo que tienen la capacidad de usar compuestos de azufre reducidos como fuente de energía. Las bacterias aerobias del género *Thiobacillus* son capaces de llevar a cabo la oxidación de H_2S a sulfato (Ecuación 5). Si esta reacción se produce en condiciones de oxígeno limitado el producto final es azufre que por su carácter hidrofílico puede ser separado por sedimentación.



Desnitrificación heterótrofa

En el proceso de desnitrificación heterótrofa se reduce el nitrato o nitrito formado durante la nitrificación a nitrógeno gas usando la materia orgánica como donador de electrones. Este proceso lo llevan a cabo bacterias como *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Paracoccus*, *Alcaligenes*, *Bacillus*... La reducción de los compuestos nitrogenados sigue la ruta que se muestra en la ecuación 6. Generalmente el N₂ es el producto final de la desnitrificación pero también lo puede ser el óxido nitroso si los organismos desnitrificantes carecen de enzimas reductoras del N₂O (Knowles, 1982), si el pH de operación es bajo (Knowles, 1982) o en presencia de compuestos tóxicos (Garrido *et al.*, 1997b). La presencia de bajas concentraciones de oxígeno durante la desnitrificación también causa la acumulación de óxido nitroso (Schulthess *et al.*, 1994).



Desnitrificación autótrofa

Las bacterias sulfuro-oxidantes mencionadas anteriormente, en ausencia de oxígeno, pueden usar nitrato o nitrito como agentes oxidantes (Ecuaciones 7 y 8), lo que abre la posibilidad de eliminar simultáneamente tanto sulfuro como las formas oxidadas de nitrógeno producidas durante la nitrificación.



3.2. Posibles efectos tóxicos sobre el proceso biológico aerobio

Cromo

Según Stasinakis *et al.* (2003) la eliminación de materia orgánica no se ve afectada por concentraciones de Cr⁶⁺ de hasta 5 mg/l pero concentraciones de 1 mg/l causan un empeoramiento de las propiedades de sedimentación de los flóculos lo que provoca una salida importante de sólidos en el decantador.

Respecto al efecto del cromo sobre la nitrificación, Farabegoli *et al.* (2004) encontraron efectos inhibitorios (30%) a partir de concentraciones de 120 mg Cr/l para biomasa no aclimatada, mientras que para biomasa aclimatada este efecto comienza a valores de 165 mg Cr/l. Orhon *et al.* (2000) observaron que 45 mg Cr/l causaban una inhibición del 25 al 30%.

El efecto del cromo sobre la desnitrificación fue estudiado por Farabegoli *et al.* (2004). Estos autores encontraron que este proceso no era inhibido hasta concentraciones mayores a 160 mg Cr/l y que un proceso de aclimatación podía seleccionar la biomasa más resistente a este compuesto. Contrariamente, Leta *et al.*

(2004b) observaron un 50% de inhibición para una concentración de 54 mg Cr^{+3}/l para cepas desnitrificantes aisladas de una planta de tratamiento de aguas residuales de curtidos.

Sulfuro

La presencia de 1 mg S^{2-}/L tiene efectos negativos sobre la biomasa heterótrofa, causando fenómenos de bulking y flotación (Echeverría *et al.*, 1992), viéndose también afectada la actividad nitrificante incluso a concentraciones bajas de este compuesto. Joye y Hollibaugh (1995) encontraron que 1,9 y 3,2 mg S^{2-}/L reducían la nitrificación en un 50 y 100%, respectivamente. Sears *et al.* (2004) referencian incluso que la inhibición total se da a valores de 0,25 mg S^{2-}/L pero que las bacterias eran capaces de recuperar un 60-70% su actividad inicial después de retirar el tóxico. Este efecto es importante dado que en sistemas de un solo lodo las bacterias nitrificantes estarán en contacto con este compuesto si no se elimina totalmente en el pretratamiento.

Bajas concentraciones de sulfuro también causan una fuerte inhibición de la desnitrificación especialmente, sobre la etapa de reducción de N_2O a N_2 . Leta *et al.* (2004b) determinaron que 96 mg S^{2-}/L causaban un descenso de la actividad del 50%.

Las bacterias que llevan a cabo la desnitrificación autótrofa, sin embargo, no sufren inhibición hasta niveles de 800 mg S^{2-}/L (Krishnarkumar y Manilal, 1999; Xiushan *et al.*, 1993), concentración mayor que la que suele existir en las aguas de curtidurías.

Amonio

Anthonisen *et al.* (1976) observaron que el amonio libre (NH_3) inhibía ambas etapas de la nitrificación, siendo la oxidación de nitrito la etapa más sensible. Las concentraciones de este compuesto dependen del NH_4^+ disuelto y pH, por lo que, para una cierta concentración de NH_4^+ , el pH puede ser un parámetro adecuado para controlar la inhibición por sustrato.

La desnitrificación puede ser afectada por amonio libre pero su inhibición no aparece hasta 300-400 mg NH_3/l (Sánchez, 1999), concentraciones mucho mayores a las esperadas para este tipo de aguas residuales. Resultados similares fueron observados por Leta *et al.* (2004b) quienes no encontraron efectos negativos del amonio sobre este proceso en concentraciones de hasta 500 mg/l.

Sales

Concentraciones altas de sal causan un descenso en la eficacia de la eliminación de materia orgánica (Panswad y Anan, 1999) aunque Lefebvre *et al.* (2005) consiguió una eliminación de DQO del 95% en presencia de 34 g NaCl/L tratando aguas de curtidurías en un reactor secuencial discontinuo.

Los estudios sobre el efecto de la presencia de sales sobre la nitrificación muestran resultados contradictorios (Campos *et al.*, 2002; Panswad and Anan, 1999; Moussa *et al.*, 2006). La resistencia de los microorganismos dependerá de: i) la configuración del sistema y sus condiciones experimentales (temperatura, pH, presencia de inhibidores); ii) la forma en que se introduce la sal (pulsos o continua); y iii) las especies involucradas (cultivos mixtos o puros y bacterias adaptadas o no adaptadas).

No se espera que las concentraciones de sal contenidas en este tipo de aguas residuales afecten excesivamente ni al proceso de desnitrificación heterótrofa (Park *et al.*, 2001; Ucisik y Henze, 2004), ni autótrofa (Claus y Kutzner, 1985; Oh *et al.*, 2000).

Materia orgánica

En el caso de curtidurías que utilicen curtientes vegetales pueden ser importantes los aspectos inhibitorios especialmente sobre las especies del ciclo del nitrógeno. López-Fiuza *et al.* (2002) realizaron estudios de inhibición sobre biomasa nitrificante en suspensión no aclimatada al tratamiento de aguas residuales de curtidos, determinando la concentración de diferentes taninos (quebracho, mimosa y castaño) que inhiben un 50% la actividad biológica (IC_{50}). Los valores obtenidos de IC_{50} para las bacterias amonio oxidantes fueron de 7,0 g quebracho/l, 2,5 g mimosa/l y 3,3 g castaño/l, demostrando así la posibilidad de eliminación de nitrógeno en aguas que contengan este tipo de extractos, ya que los efluentes que se generan presentan valores usualmente menores a 1 g/l. Artiga *et al.* (2003a) realizaron estudios complementarios acerca del efecto inhibitorio de algunos compuestos presentes en las aguas residuales de curtiembres sobre biopelículas con biomasa nitrificante, mostrando un bajo efecto inhibitorio.

Por otra parte, la presencia de materia orgánica podría dar lugar a la competición de bacterias desnitrificantes autótrofas y heterótrofas por el nitrato o nitrito. Kim y Son (2000) probaron varias relaciones DQO/N/S en un reactor con un cultivo mixto no observando efectos negativos sobre la población desnitrificante autótrofa para los valores de DQO/N ensayados. Las aguas residuales de curtidurías tienen una relación DQO/biodegradable/N relativamente baja, por lo que cabe esperar que ambos procesos puedan llevarse a cabo simultáneamente.

3.3. Posibles configuraciones

Además de las configuraciones clásicas de las unidades de lodos activos, si se pretende no sólo eliminar el carbono, si no también el nitrógeno y dado que los procesos de nitrificación y desnitrificación requieren condiciones opuestas respecto a la presencia de oxígeno, se necesitará un sistema con dos unidades o bien, un sistema de una sola unidad en donde se alternen condiciones óxicas y anóxicas para eliminar los compuestos nitrogenados.

La primera alternativa se emplea cuando se quiere llevar a cabo el tratamiento en continuo. Generalmente, las unidades se disponen en configuración predesnitrificante (Figura 2).

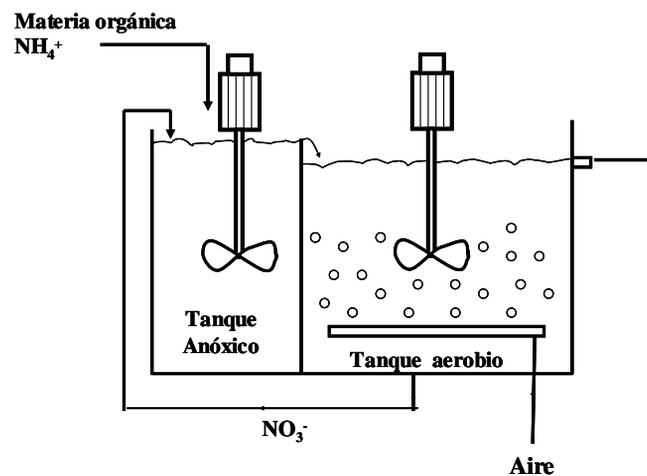


Figura 2: Configuración predesnitrificante.

El agua residual entra en la unidad anóxica en donde el nitrato recirculado desde la unidad nitrificante es reducido usando la materia orgánica como donador de electrones. El agua residual conteniendo básicamente amonio y materia orgánica pasa al tanque aerobio donde el amonio es oxidado a nitrato y la materia orgánica a CO_2 . Esta configuración presenta la desventaja de que el porcentaje de eliminación de nitrógeno depende de la relación de recirculación entre las unidades aerobia y anóxica (Ecuación 9).

$$\eta = \frac{R}{R+1} \cdot 100 \quad (9)$$

donde η es el porcentaje de nitrógeno eliminado y R la relación de recirculación entre ambas unidades.

Cuando se quiere llevar a cabo la eliminación de nitrógeno en una sola unidad se usa un reactor discontinuo secuencial (sequencing batch reactor, SBR). Este tipo de reactor está caracterizado por operar en ciclos que tienen una serie de fases consecutivas (llenado, reacción, decantación y vaciado) y cuya duración se puede ajustar dependiendo de las características del agua a tratar.

Durante la fase de llenado se introduce al sistema un volumen de agua residual V_A que es añadido al volumen de agua y lodo que queda en el reactor del ciclo anterior (V_o) alcanzando un volumen máximo (V_{max}) (Figura 3).

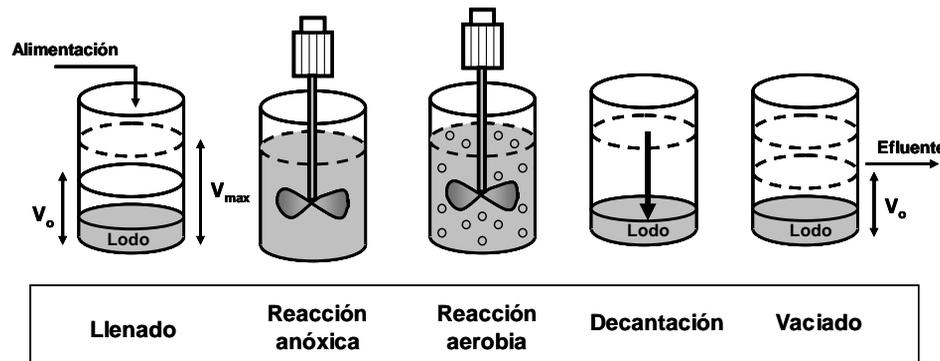


Figura 3: Sistema secuencial discontinuo

A continuación, se comienza a agitar el sistema para mantener una mezcla homogénea pero sin airear. En este período se consumen tanto el nitrato que quedaba en el agua residual remanente del ciclo anterior como parte de la materia orgánica que se ha introducido al sistema. Una vez se ha consumido el nitrato (final de la desnitrificación) se procede a airear el sistema con el fin de realizar la nitrificación y eliminar la materia orgánica restante. Posteriormente se deja decantar la biomasa y, finalmente, se vacía parte del volumen del reactor. En este sistema, el porcentaje de eliminación de nitrógeno está relacionado con la relación de intercambio volumétrico (V_A/V_{max}) (Ecuación 10).

$$\eta = \left(1 - \frac{V_A}{V_{max}} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

4. TECNOLOGÍAS UTILIZADAS

4.1. Sistemas continuos

Szpyrkowicz *et al.* (1991) realizaron investigaciones en las que evaluaron la eficacia de nitrificación y desnitrificación en un sistema de lodos activos, con una unidad nitrificante de 1000 l y una unidad desnitrificante de 550 l, sin someter las aguas residuales a un pretratamiento físico químico. Trataron una mezcla de aguas residuales, correspondiendo un 90% del caudal total a aguas residuales provenientes de alrededor de 30 curtiembres y el 10% a aguas municipales. La mezcla de agua residual tratada presentaba una concentración de materia orgánica en torno a 2500 mg DQO/l y un

contenido de nitrógeno de 200 mg N-NH₄⁺/l, siendo la concentración total de cromo y de sulfuro presente de 32-34,2 mg Cr/l y 44-56 mg S²⁻/l, respectivamente. Los resultados mostraron la posibilidad de obtener un efluente de buena calidad en términos de eliminación de N y DQO, sin necesidad de adicionar durante la desnitrificación una fuente externa de carbono. Los coeficientes de velocidad para la nitrificación y desnitrificación fueron comparables con los valores encontrados para las aguas residuales domésticas. No se observó inhibición de los procesos biológicos por el S²⁻ y el Cr, eliminándose el cromo con el lodo purgado.

Leta *et al.* (2004a) operaron una planta piloto predesnitrificante de 200 L con aguas residuales de curtiduría que contenían cromo (23-42 mg Cromo total/l) y sulfuro (466-794 mg S₂⁻/l), obteniendo eficacias de eliminación del 82-98% para el nitrógeno y del 95-98% para la DQO. Estos autores observaron que el 90% de la DQO y el 95% del sulfuro eran eliminados en la etapa de desnitrificación, mientras que el Cr⁺³ que precipitaba era absorbido por el lodo también en dicha etapa por lo que no causaba inhibición a las bacterias nitrificantes. Estos autores encontraron que la nitrificación era afectada tanto por el aumento de la velocidad de carga orgánica aplicada, que provocaba una disminución del porcentaje de las nitrificantes, como por el nivel de oxígeno disuelto que limitaba la velocidad de nitrificación cuando los valores eran menores de 2 mg O₂/l. Szpyrkowicz y Kaul (2004) estudiaron las posibles causas de pérdida de eficacia de eliminación de nitrógeno cuando se tratan este tipo de aguas residuales. Analizando los datos de operación de una planta a escala industrial, observaron que el descenso de la eficacia nitrificante era debido tanto a valores de pH de operación y concentraciones de oxígeno no adecuados como a bajos tiempos de retención de sólidos, mientras que la desnitrificación estaba limitada cuando la relación DQO/NTK era menor de 7. En principio cabe esperar que la relación DQO/NTK en las aguas de curtiduría sea la adecuada para llevar a cabo el proceso de desnitrificación pero parte de la materia orgánica no es biodegradable lo que limita tanto el porcentaje de eliminación de DQO como el de desnitrificación. Jochimsen *et al.* (1997) y Jochimsen y Jekel (1997) propusieron un pretratamiento con ozono con el que conseguía una oxidación parcial del material refractario, aumentando su biodegradabilidad, y también la eliminación de compuestos inhibitorios de la nitrificación. Por otra parte, Artiga *et al.* (2003b), con el fin de aumentar la relación DQO/NTK, añadieron efluente de la etapa de ribera sin desulfurar durante la etapa de desnitrificación, observando un descenso del porcentaje de nitrificación al 65% y la acumulación de nitrito. Esto fue debido a presencia de sulfuro, dado que cuando se utilizó efluente desulfurado de la etapa de ribera se alcanzó un porcentaje de nitrificación del 90%, mientras que la eliminación de nitrógeno aumentó del 15 al 65-75%.

Dado que el proceso de nitrificación es la etapa limitante y es fácilmente inhibido en este tipo de aguas residuales varios autores han propuesto diversas alternativas para mantener su estabilidad. Artiga *et al.* (2005) emplearon un sistema híbrido de

membrana en el que se promovió el crecimiento de las bacterias nitrificantes sobre soportes mientras que las heterótrofas crecían en suspensión. Con este sistema se consigue evitar parcialmente la competencia entre ambos tipos de poblaciones por el oxígeno y, así, mantener una alta eficacia de la nitrificación incluso tratando altas velocidades de materia orgánica. Estos autores, durante el tratamiento de aguas residuales de curtidurías, lograron alcanzar velocidades de carga de 4,5 kg DQO/m³·d y 1,2 kg NH₄⁺-N/m³·d con una eficacia superior al 95%.

Chung *et al.* (2000) usaron un sistema en configuración postdesnitrificante que contenía zeolita en polvo. La zeolita adsorbía el amonio en el tanque anóxico y era retornada al tanque aerobio junto con el lodo en donde era biorregenerada mediante la nitrificación. Observaron que la adición de este mineral promovía la formación de biopelículas y mejoraba la sedimentabilidad del lodo, obteniendo eficiencias de eliminación de nitrógeno y materia orgánica del 90% y 91%, respectivamente.

Por otra parte, Szpyrkowicz *et al.* (2005) proponen sustituir el proceso de nitrificación por un proceso de oxidación eléctrica. De esta forma el tamaño necesario del reactor biológico se reduciría considerablemente pero el mayor coste energético hace que esta alternativa no sea actualmente viable.

4.2. Reactores discontinuos secuenciales (SBR)

Los reactores discontinuos secuenciales se emplean cada vez más debido a su simplicidad de diseño. Este tipo de sistemas ofrece la flexibilidad de ajustar el porcentaje de eliminación de nitrógeno, modificando la relación de intercambio volumétrico (Murat *et al.*, 2002), y de optimizar el tiempo de cada fase mediante la monitorización del pH, OD y potencial redox (Andreottola *et al.*, 2001) o, incluso, de medidas respirométricas (Ganesh *et al.*, 2006).

Carucci *et al.* (1999) operaron con aguas de curtiduría un sistema SBR a escala laboratorio y compararon los datos obtenidos con los de una planta continua a escala industrial. Dichos autores observaron las siguientes ventajas: i) Selección de biomasa con mayor resistencia a sustancias inhibitorias incluso a altas velocidades de carga; ii) Mayores velocidades de eliminación de sustrato, iii) Mejor selección de microorganismos formadores de flóculos de forma que se mejoraba la sedimentabilidad.

Di Iaconi *et al.* (2002; 2003) usaron reactor secuencial discontinuo de biopelícula cuyo efluente se recirculaba parcialmente después de una oxidación química con ozono. De esta forma lograban eficacias de eliminación de DQO, amonio y SST del 97, 98 y 99,9%, respectivamente, con que el efluente cumplía la normativa de vertido. Esto se debe a que la ozonización logra la formación de compuestos orgánicos biodegradables que mejoran tanto el proceso de desnitrificación como la propia eliminación de la materia orgánica. Otro dato a destacar de este sistema fue su baja producción de lodos (0,015 gSSV/gDQO).

Lefebvre *et al.* (2005) trataron aguas provenientes de la etapa de ribera que contenían altas concentraciones de sales, obteniendo una eficacia de eliminación de DQO, NTK y sólidos en suspensión mayor al 92% cuando la concentración de sales fué menor de 34 g/l. Estos autores observaron un notable descenso de dichas eficacias a concentraciones mayores a 50 g/l de sales.

Goltara *et al.* (2003) emplearon un SBR con membrana con el que obtuvieron eficacias cercanas al 100% para el amonio y del 90% para la DQO, tratando velocidades de carga de hasta 0,8 kg DQO/m³·d y 0,11 kg NH₄⁺-N/m³·d. El uso de una membrana para la retención de la biomasa permitió obtener tiempos de retención de sólidos (TRS) de 400 días consiguiendo mantener en el reactor hasta 10 g SSV/l. Por otra parte, la producción de lodos observada fue de 0,12 gSSV/gDQO lo que supone un descenso importante frente a los 0,45 gSSV/gDQO generados en los sistemas convencionales de lodos activos tratando este tipo de aguas.

5. GUÍA PARA EL DISEÑO DE UNA PLANTA AEROBIA

5.1. Estructura del árbol de decisión

La relación DQO/NTK del agua a tratar es el principal parámetro que influye en la forma de llevar a cabo su tratamiento aerobio. A continuación se presenta una estructura de árbol de decisión basada en los resultados obtenidos por diversos autores (Figura 4).

5.2. Recomendaciones

- 1) La entrada de cromo y sulfuro en el sistema biológico es desaconsejable dada su alta toxicidad aunque algunos autores han logrado altas eficacias de eliminación tratando aguas que contenían dichos compuestos.
- 2) La nitrificación es la etapa limitante del reactor biológico por lo que se recomienda operar el sistema a concentraciones superiores a 2 mgO₂/l, un pH entre 7 y 8 y con un TRS de 25-30 días (Szpyrkowicz y Kaul, 2004).
- 3) La desnitrificación puede estar limitada dado que toda la DQO presente en el agua residual no es biodegradable, pudiéndose usar directamente como fuente de materia orgánica alguna de las corrientes del proceso que no contengan tóxicos o realizar un pretratamiento de oxidación parcial de la materia recalcitrante.
- 4) En caso de no cumplir los parámetros de vertido en términos de DQO se recomienda un postratamiento de oxidación avanzada.
- 5) Si el vertido no se ajusta en términos de nitrógeno se debe determinar que proceso es el limitante. Si el nitrógeno en el efluente está en forma amoniacal se seguirán las recomendaciones del apartado 2 para fomentar la nitrificación. Una excesiva salida de nitratos puede ser debida tanto a una limitación de materia orgánica

(recomendaciones apartado 3) como a que la relación de recirculación entre las unidades aerobia y anóxica, en sistemas continuos, o la relación de intercambio volumétrico, en sistemas SBR, no sean las adecuadas.

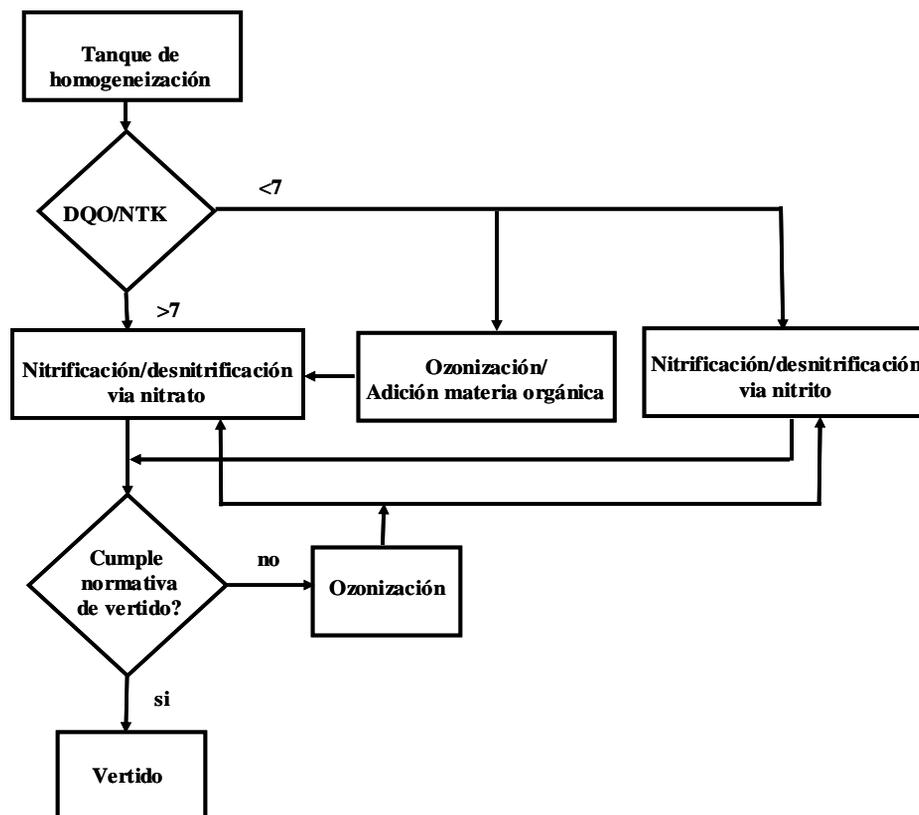


Figura 4: Estructura del árbol de decisión.

REFERENCIAS

Andreottola G, Folodori F, Ragazzi M (2001) On-line control for a SBR system for nitrogen removal from industrial wastewater. *Wat Sci Tech* 43(3): 93-100.

Anthonisen AC, Loehr RC, Prakasam TBS, Srinath EG (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Jour Wat Pollut Contr Fed* 48: S35-S52.

Artiga P., Oyanedel V., Garrido J.M. and Méndez R. (2003) A novel titrimetric method for monitoring toxicity on nitrifying biofilms. *Water Sci Technol* 47:205-209.

- Artiga P, Garrido JM, Méndez R (2003) Alternativas para la optimización del tratamiento biológico de aguas de curtiduría. *Tecnología del agua* 233: 48-57.
- Artiga P, Oyanedel V, Garrido JM, Méndez R (2005) An innovative biofilm-suspended biomass hybrid membrane bioreactor for wastewater treatment. *Desalination* 179(1-3): 171-179.
- Ates E, Orhon D, Tünay O (1997) Characterization of tannery wastewaters for pretreatment - Selected case studies. *Wat Sci Technol* 36(2-3): 217-233.
- Campos JL, Mosquera-Corral A, Sánchez M, Méndez R, Lema JM (2002) Nitrification in saline wastewater with high ammonia concentration in an activated sludge unit. *Wat Res*, 36: 2555-2560.
- Carucci A, Chiavola A, Majone M, Rolle E (1999) Treatment of tannery wastewater in sequencing batch reactor. *Wat Sci Technol* 40:253-259.
- Chung YC, Son DH, Ahn DH (2000) Nitrogen and organics removal from industrial wastewater using natural zeolite media. *Wat Sci Technol* 42:127-134
- Claus G, Kutzner HJ (1985) Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*. *Appl Microbiol Biotechnol* 22: 283-288.
- Di Iaconi C, Lopez A, Ramadori R, Di Pinto AC, Passino R (2002) Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). *Wat Res* 36(9): 2205-2214.
- Di Iaconi C, Lopez A, Ramadori R, Passino R. (2003) Tannery wastewater treatment by sequencing batch biofilm reactor. *Environ Sci Technol* 37(14): 3199-3205.
- Echeverría E, Seco A, Ferrer J (1992) Study of the factors affecting activated sludge settling in domestic wastewater treatment plants. *Wat Sci Technol* 25(4-5): 273-279.
- European IPPC Bureau (2003) BREF for the Tanning of Hides and Skins. <http://www.epa.ie/Licensing/IPPC/Licensing/BREFDocuments/>
- Farabegoli G, Carucci A, Majone M, Rolle E (2004) Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium. *J Environ Manage* 71(4): 345-349.
- Ganesh R, Balaji G, Ramanujam RA (2006) Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor—Respirometric assessment. *Bioresour Technol.* (e.p)
- Garrido J.M, van Benthum WAJ, van Loosdrecht MCM, Heijnen JJ (1997a) Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnol Bioeng* 53:168-178.
- Garrido JM, Campos JL, Méndez R, Lema JM (1997b) Nitrous oxide production by nitrifying biofilm airlift suspension reactor. *Wat Sci Tech* 36(1): 157-163.

- Goltara A, Martinez J, Mendez R (2003) Carbon and nitrogen removal from tannery wastewater with a membrane bioreactor. *Wat Sci Technol* 48(1): 207-214.
- Jochimsen JC, Schenk H, Jekel MR, Hegemann W (1997) Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater. *Wat Sci Technol* 36(2-3): 209-217.
- Jochimsen JC, Jekel MR (1997) Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Wat Sci Technol* 35(4): 337-345.
- Joye SB, Hollibaugh JT (1995) Influence of sulfide inhibition of nitrification on nitrogen regeneration in sediments. *Science* 270 (5236): 623-625.
- Kim IS, Son JH, (2000) Impact of COD/N/S ratio on denitrification by the mixed cultures of sulphate reducing bacteria and sulphur denitrifying bacteria. *Wat Sci Tech* 42(3-4): 69-76.
- Knowles R (1982) Denitrification. *Microbiological Reviews* 46 (1): 43-50.
- Krisnakumar B, Manilal VB (1999) Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying conditions. *Biotechnol. Letters* 21: 437-440.
- Lefebvre O, Vasudevan N, Torrijos M, Thanasekaran K, Moletta R (2005) Halophilic biological treatment of tannery soak liquor in a sequencing batch reactor. *Wat Res* 39(8): 1471-1480.
- Leta S, Assefa F, Gumaelius L, Dalhammar G (2004a) Biological nitrogen and organic matter removal from tannery wastewater in pilot plant operations in Ethiopia. *Appl Microbiol Biotechnol* 66(3): 333-339.
- Leta S, Gumaelius L, Assefa F, Dalhammar G (2004b) Identification of efficient denitrifying bacteria from tannery wastewaters in Ethiopia and a study of the effects of chromium III and sulphide on their denitrification rate. *World J Micro Biot* 20(4): 405-411.
- López-Fiuza J, Buys B, Mosquera-Corral A, Omil F, Méndez R (2002) Toxic effects exerted on methanogenic, nitrifying and denitrifying bacteria by chemical used in a milk analysis laboratory. *Enzyme Microb Technol* 31(7):976-985.
- Moussa MS, Sumanasekera DU, Ibrahim SH, Lubberding HJ, Hooijmans CM, Gijzen HJ, van Loosdrecht MCM (2006) Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers. *Wat Res* 40(7): 1377-1388.
- Murat S, Ates E, Tasli R, Artan N, Orhon D (2002) Sequencing batch reactor treatment of tannery wastewater for carbon and nitrogen removal. *Wat Sci Technol* 46(9): 219-227.

Oh SE, Kim KS, Choi HC, Cho J, Kim IS (2000) Kinetics and physiological characteristics of autotrophic denitrification by denitrifying sulphur bacteria. *Wat Sci Tech* 42(3-4): 59-68.

Orhon D, Sozen S, Ubay Cokgor E, Ates E (1998) The effect of chemical settling on the kinetics and design of activated sludge for tannery wastewaters. *Wat Sci Technol* 38(4-5):355-362.

Orhon D, Genceli EA, Sözen S (2000) Experimental evaluation of the nitrification kinetics for tannery wastewaters. *Water S.A.* 26:43-50.

Panswad T, Anan C (1999) Specific oxygen, ammonia and nitrate uptake rates of a biological nutrient removal process treating elevated salinity wastewater. *Bioresource Technol*, 70(3): 237-243.

Park EJ, Seo JK, Kim MR, Jung IH, Kim JY, Kim SK (2001) Salinity acclimation of immobilized freshwater denitrifier. *Aquacult Eng* 24(3): 169-180.

Tadesse I, Isoaho SA, Green FB, Puhakka JA (2006) Lime enhanced chromium removal in advanced integrated wastewater pond system. *Bioresource Technol* 97(4): 529-534.

Sánchez M. (1999) Eliminación biológica de nitrógeno de efluentes con alta carga orgánica, Tesis Doctoral. Dep Ingeniería Química. U. Santiago de Compostela

Schulthess R, Wild D, Gujer W (1994) Nitric and nitrous oxide from denitrifying activated sludge at low oxygen concentration. *Wat Sci Tech* 30(6): 123-132.

Sears K, Alleman JE, Barnard JL, Oleszkiewicz JA (2004) Impacts of reduced sulfur components on active and resting ammonia oxidizers. *J Ind Microbiol Biotechnol* 31(8): 369-378.

Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ (2000) Sedimentation of tannery wastewater. *Wat Res* 34(7): 2171-2176.

Stasinakis AS, Thomaidis NS, Mamais D, Papanikolaou EC, Tsakon A, Lekkas TD (2003) Effects of chromium (VI) addition on the activated sludge process. *Wat Res* 37(9): 2140-2148.

Szpyrkowicz L, Rigoni-Stern S, Zilio-Grandi F. (1991) Nitrification and denitrification of tannery wastewaters. *Wat Res* 11: 1351-1356.

Szpyrkowicz L, Kaul S (2004) Biochemical removal of nitrogen from tannery wastewater: performance and stability of a full-scale plant. *J Chem Technol Biot* 79(8): 879-888.

Szpyrkowicz L, Kaul SN, Neti RN (2005) Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process. *J Appl Electrochem* 35(4): 381-390.

Ucisik AS, Henze M (2004) Biological denitrification of fertiliser wastewater at high chloride concentration. *Water SA* 30(2): 191-195.

Xiushan Y, Garuti G, Tilche A (1993) Denitrification with *Thiobacillus desnitificans* in the ANANOX process. *Biotechnol Lett* 15(5): 531-536.

EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS PARA LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE MATERIA ORGÁNICA Y NITRÓGENO EN AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES

Priscila Artiga, Juan Manuel Garrido y Ramón Méndez

Departamento de Ingeniería Química.

Escuela Técnica Superior de Ingeniería.

c/ Lope Gómez de Marzoa, s/n. E-15782 Santiago de Compostela

1. INTRODUCTION

Durante el proceso de transformación de la piel en cuero se suelen generar diferentes corrientes de aguas residuales que presentan diferentes características. Aunque la segregación de las mismas podría facilitar el tratamiento y la reutilización de las mismas, la realización de dicha práctica no es habitual en la industria debido a su coste. En todo caso si se opta por el tratamiento conjunto de las corrientes, se recomienda tener en cuenta diversos aspectos a la hora de seleccionar las tecnologías de tratamiento (Wiegant et al. 1999):

- La presencia de concentraciones elevadas de contaminantes orgánicos descarta el uso de esquemas de depuración simples, ya que obliga al uso de procesos de pre o post-tratamiento.
- Un alto contenido de sulfato dificulta el uso de un proceso de tratamiento anaerobio de las aguas, ya que disminuye la producción de biogás durante el tratamiento.
- La presencia de un alto contenido de sólidos en suspensión aumenta la producción de lodos en la planta y el volumen del sistema de tratamiento biológico necesario.
- Un contenido elevado de cromo (principalmente Cr^{3+} , pero en algunos casos Cr^{6+}), reduce la posibilidad de reutilizar tanto los lodos como el efluente en la agricultura.

Siguiendo estas premisas, La depuración de estas aguas residuales requiere, por tanto en muchos casos una combinación de tratamientos físico-químicos y biológicos.

Las aguas residuales de curtidurías presentan niveles relativamente elevados de sustancias inhibitorias y/o recalitrantes, como Cr^{3+} y S^{2-} , que pueden afectar al proceso biológico, por lo que suelen recibir un tratamiento físico-químico previo al biológico, con el fin de precipitar el cromo y oxidar el sulfuro a sulfato y evitar así la inhibición del sistema biológico (Carucci et al. 1999, Orhon et al. 1999). Durante el

tratamiento físico-químico, se produce también la eliminación de parte de la materia orgánica presente junto a la eliminación de algunos compuestos inhibitorios (Szpyrkowicz et al. 1991).

El tratamiento biológico de las aguas residuales de curtidos se utiliza, fundamentalmente para eliminar materia orgánica de las aguas mediante procesos aerobios y anaerobios. Los procesos aerobios más utilizados son los sistemas de lodos activos y para sistemas anaerobios los reactores tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). De los sistemas biológicos, el proceso aerobio de lodos activos es el más frecuente para este tipo de aguas ya que permite obtener un efluente con menor contenido en materia orgánica y permite, siempre que se diseñe y opere adecuadamente, el realizar la eliminación de compuestos de nitrógeno y fósforo (Orhon et al. 2000).

En este trabajo se plantean propuestas para mejorar la calidad del vertido de una planta convencional de lodos activos a escala industrial, que trataba las aguas residuales de una curtiduría, que aunque lograba un efluente con valores de DQO soluble menores a 150 mg DQO/L, mostraba niveles ocasionalmente elevados de nitratos, sólidos en suspensión y amonio. Por ello los objetivos de este trabajo se centran en el estudio y mejora de la eficacia del sistema de tratamiento biológico, mediante sistemas a escala de laboratorio en los que se estudian distintas alternativas o estrategias de tratamiento biológico:

- 1) Optimizar la operación del sistema continuo de lodos activos, realizando ensayos previos en un equipo análogo a escala de laboratorio
- 2) Determinar la eficiencia de un sistema de predesnitrificación de lodos activos para la eliminación de materia orgánica y compuestos de nitrógeno.
- 3) Estudiar la fiabilidad de sistemas de lodos activos de mezcla completa operados en semicontinuo, en los que se alternan ciclos aerobios y ciclos anóxicos. Se evalúan en cada etapa la influencia de diversas condiciones de operación, carga, relación DQO/N, el uso de diferentes fuentes de carbono externa y el Tiempo de Retención de Sólidos (TRS) sobre la eliminación de nitrógeno.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Métodos analíticos

Se realizaron los siguientes análisis del influente, efluente y licor de mezcla de los sistemas biológicos: La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se determinó mediante una modificación del método semi-micro 5220-D descrito en el Standard Methods (Soto et al. 1989). La concentración de nitrito y nitrato se determinó mediante electroforesis capilar (Waters Capillary Ion Analyzer). Para la realización de los análisis de las muestras se filtraron previamente a través de filtros de membrana

Gelman Support 0,45 μm y se utilizó el método propuesto por Vilas-Cruz et al. (1994). El método utilizado para la determinación de la concentración de amonio, es el del fenol-hipoclorito descrito por Wheatherburn (1967). Las medidas de pH se realizaron mediante un electrodo WTW Sentix 41-3 y la concentración de oxígeno disuelto se determinó mediante un electrodo selectivo de oxígeno del tipo polarográfico WTW Cell Ox 325 conectado a un medidor de oxígeno WTW Multiline P4. Se determinó la concentración de Sólidos en Suspensión Volátiles (SSV), siguiendo el método descrito en el Standard Methods 2540-D (APHA, 1998).

2.2. Sistemas experimentales

El trabajo se desarrolló en tres etapas diferentes en las que se utilizaron una unidad de lodos activos de mezcla completa, una unidad de predesnitrificación y unidades de lodos activos semicontinuas. A continuación se describen los equipos utilizados en cada una de las tres etapas:

Etapas 1. Unidad de lodos activos de mezcla completa: Durante esta etapa se estudia la eficacia de la nitrificación y la evolución de la materia orgánica en una unidad de lodos activos de laboratorio, análoga a la utilizada en la planta de tratamientos de aguas residuales industriales. En la Figura 1 se muestra la unidad de lodos activos utilizada durante esta primera etapa experimental, que comprende los primeros 90 días de operación. El sistema de lodos activos consta de un tanque de aireación de 2 L y un sedimentador externo que retiene la biomasa que se recircula al reactor mediante una bomba mamut.

Etapas 2. Sistema de predesnitrificación de lodos activos: En una segunda etapa experimental que comprende los días 90-230 de operación se empleó la unidad mostrada en la Figura 2. El equipo empleado consta de la misma unidad de lodos activos aerobia empleada durante la etapa anterior, y una cámara anóxica de predesnitrificación de 1 L que se acopló a la primera. El licor de mezcla de esta cámara fluye hacia la cámara aerobia y de ahí al sedimentador en el cual se separa la biomasa, que se recircula a la primera cámara, del agua tratada.

Etapas 3. Sistema semicontinuo de lodos activos (Figura 3). Se operaron 2 unidades similares a la usada en la primera etapa (Figura 1), pero operando en discontinuo (alternando ciclos aerobios en los que se airea el reactor con ciclos anóxicos en los que no se airea), Se estudió la posible mejora de la desnitrificación usando diversas fuentes de carbono externas que se añaden durante los ciclos anóxicos. En la Figura 4, se muestra la estrategia de operación, la alimentación del agua residual se realiza de forma continua, mientras que la fuente de carbono externa se añade durante la fase anóxica. La duración total de un ciclo de operación fue de 4 horas, alternando fases aerobias de 3 horas con fases anóxicas de 1 h.

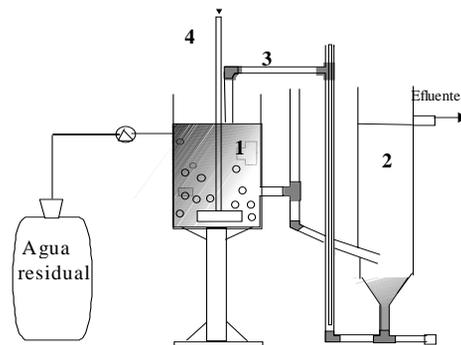


Figura 1: Esquema experimental de la unidad nitrificante de lodos activos: 1.- tanque de aireación, 2.- decantador, 3.- bomba mamut, 4.- agitador.

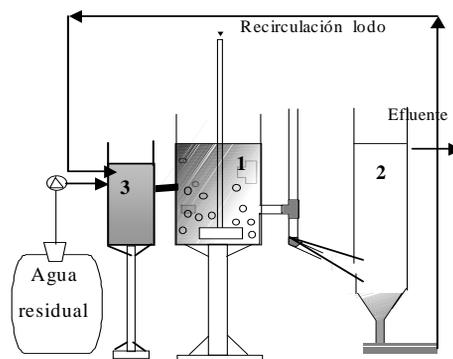


Figura 2: Esquema experimental de la unidad de predesnitrificación: 1.- tanque de aireación, 2.- decantador, 3.- cámara anóxica.

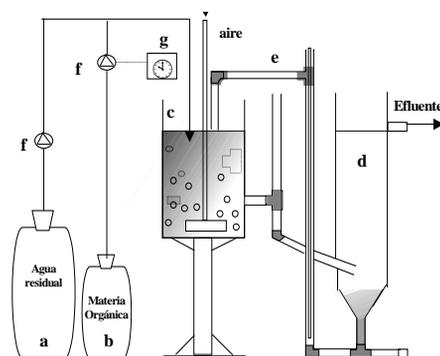


Figura 3: Esquema de los reactores de lodos activos (R1 y R2) utilizados: a.- Depósito de alimentación, b.- Depósito con la fuente de carbono externa, c.- Reactor biológico, d.-Sedimentador, e.- Bomba mamut de recirculación, f.- Bombas

peristálticas de alimentación, g.-Temporizador utilizado para controlar la dosificación de fuente de carbono y la aireación.

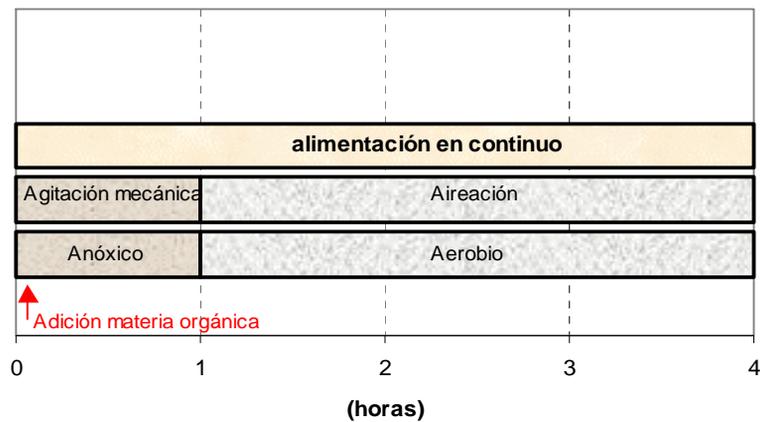


Figura 4: Diagrama temporal de un ciclo de operación del sistema semicontinuo.

2.3. Características de las aguas residuales

Las principales características de las aguas residuales utilizadas durante las etapas experimentales 1, 2 y 3 se muestran respectivamente, en las Tablas 1, 2 y 3. Los diversos sistemas experimentales se alimentaron con lotes de aguas residuales que se cogían a la entrada del reactor industrial de lodos activos. Los diversos lotes se utilizaron para alimentar a los sistemas durante los períodos de operación mostrados en las tablas.

Tabla 1: Principales características del agua residual utilizada en primera etapa.

Parámetros (mg/L)	Período de operación (d)		
	0-20	21-50	51-90
DQO _t	514	582	455
DQO _s	238	193	193
N-NH ₄ ⁺	114,3	100,4	100,4
N-NO ₃ ⁻	23,1	7,2	7,2
CT	50,8	39,9	39,9
CI	12,4	8,6	8,6
COT	38,4	31,3	31,3
DQO/NT	3,7	4,2	4,2

Tabla 2: Principales características del agua residual utilizada durante la segunda etapa.

Parámetros (mg/L)	Período de operación (d)		
	91-135	136-170	171-230
DQO _t	350	358	325
DQOs	186	157	157
N-NH ₄ ⁺	135,7	110,2	105,3
N-NO ₃ ⁻	7,7	3,3	5,6
CT	132,2	146,4	118,6
CI	95,4	110,7	54,2
COT	36,8	35,7	64,4
DQO/NT	2,4	3,2	2,9

Tabla 3: Características de los diferentes lotes de agua residual bruta utilizadas en la tercera etapa.

Parámetros (mg/L)	Período operación (d)							
	0-15 273-320	16-48	49-84	85-128	129-162	163-215	216-272	273-320
DQO _t	150	314	389	239	183	555	527	450
N-NH ₄ ⁺	40,0	57,1	66,2	50,0	45,0	94,7	97,9	92,6
N-NO ₃ ⁻	10,0	4,9	5,3	10,3	10,1	15,4	18,6	10,1
DBO ₅ /DQ O _t	n.d	n.d	0,28	0,46	0,27	0,45	0,44	0,49

n.d.: no disponible

2.4. Estrategia de operación

Etapas 1. Sistema convencional de lodos activos

La estrategia de operación para la etapa nitrificante consistió en evaluar la oxidación de amonio y de materia orgánica en un sistema de lodos activos durante 90 días de operación. En el reactor de lodos activos a escala de laboratorio se aplicaron similares condiciones de operación a los de la planta a escala industrial. Durante prácticamente

todo el período experimental se operó con un Tiempo de Retención Hidráulico (TRH) de 1 d, excepto en el período comprendido entre los días 40 y 55 en el que el TRH se incrementó a 2 d y entre los días 63 y 75 en los cuales el TRH se disminuyó hasta 0,5 d. Entre los días 0 y 40 de operación se añadió a la alimentación 0,7 g NaHCO₃/L, esta cantidad se incrementó a 1 g NaHCO₃/L a partir del día 41 de operación.

Etapa 2. Sistema de predesnitrificación

Durante la etapa desnitrificante, que comprende los días de operación 90 y 230, el sistema se operó con un caudal de alimentación de 1,96 L y una relación de recirculación de 2,6. Durante esta etapa, se distinguen tres periodos de operación diferentes caracterizados por la utilización de distintas relaciones fuente de carbono externa añadida y nitrógeno total alimentado DQO_A/N_t. Durante los días 90 y 110, el sistema operó sin adición de fuente externa de carbono. A partir del día 111 de operación y hasta el final de la operación del reactor se empleó metanol como fuente de carbono externa que se adicionó directamente a la alimentación. Se utilizaron 2 relaciones de DQO-metanol/N-NH₄⁺ de 1 y 3 g/g durante los días de operación 111-150 y 151-230, respectivamente.

Etapa 3. operación en semicontinuo

En la tercera etapa, con objeto de evaluar el efecto de la variación del TRS sobre la eficacia de eliminación conjunta de materia orgánica y nitrógeno se utilizaron dos reactores (R1 y R2) en semicontinuo. La operación de los reactores se dividió en 8 periodos (Tabla 4). Ambos sistemas operaron bajo condiciones de operación análogas, a excepción del TRS que para el reactor 1 se fijó en 30 d hasta el día de operación 270 y posteriormente se disminuyó a 10 d. Durante los 270 primeros días de operación el reactor 2 no se purgó y a partir del día 271 se operó con un TRS de 20 días. Durante los 7 primeros periodos experimentales se fijó un TRH de 24 h para los 2 reactores, igual de la unidad industrial. En el periodo 8, se operó con TRH de 24, 12 h y 8 h.

Los dos reactores se alimentaron en continuo mientras que la adición de la fuente de carbono externa tenía lugar durante los períodos anóxicos. Se utilizaron como fuentes de materia orgánica metanol y agua residual proveniente de la etapa de ribera, tomada tanto a la entrada de la unidad de oxidación de sulfuros (aguas con 140 mg/L de sulfuro) como a la salida (agua de ribera sin sulfuro). El agua residual proveniente de la etapa de ribera se caracteriza por presentar una concentración de materia orgánica 4,5 g DQO/L. Las relaciones DQO_A/N_t empleadas para el metanol fueron de 1 y 5 g/g. Para el agua proveniente de la corriente de ribera con sulfuros se utilizó una relación DQO/N_t de 1 g/g y para las aguas provenientes de la corriente de ribera sin sulfuros se evaluaron las relaciones DQO/N_t de 5 y 7 g/g.

Tabla 4: Principales condiciones de operación de los dos reactores semicontinuos (R1 y R2) en el que se muestra la fuente de carbono externa que se utilizó y las relaciones DQO_A/N_t empleadas durante cada etapa.

Periodo	Operación (d)	TRS (d)		TRH (h) R1 y R2	VCN	VCO	DQO_A/N_t (g/g)	Fuente de C
		R1	R2					
1	0-28	↑ 30 ↓	↑ * ↓	↑	0,04	0,10	-	Ninguna
2	29-48				0,05	0,15	1	Metanol
3	49-112				0,05-0,06	0,10-0,25	5	
4	113-150				0,04-0,06	0,10	1	Ribera con S^{2-}
5	151-190			0,10	0,25	5	Metanol	
6	191-250			0,10	0,35	5	Ribera sin S^{2-}	
7	251-270			0,10	0,35	7		
8	271-300			10	20	24		0,10
	301-310	12	0,13			0,46	5	
	311-320	8	0,20			0,70	5	

VCN: (kg N-NH₄⁺/m³·d); VCO: (kg DQO/m³·d)

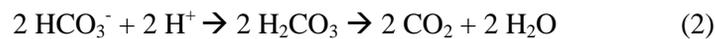
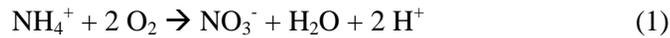
(*) el reactor no se purgó

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Etapa 1. Sistema convencional de lodos activos

En la Figura 5 se observa la evolución de los compuestos nitrogenados durante la etapa nitrificante. Las concentraciones de amonio en el influente variaron entre 100 y 200 mg N-NH₄⁺/L debido a la variabilidad de los lotes utilizados como alimentación. Durante los primeros 40 días la velocidad de carga nitrogenada aplicada al sistema osciló en torno a 0,05 y 0,2 g N-NH₄⁺/L d, se obtuvo un porcentaje de nitrificación en torno al 90% y la concentración de amonio en el efluente alcanzó valores de 25 mg N-NH₄⁺/L. Tanto el porcentaje de oxidación de amonio como la concentración de éste en el efluente fueron sensiblemente inferiores a los observados en la unidad industrial (30 mg N-NH₄⁺/L). Estos resultados se debieron al incremento de la concentración de carbono inorgánico en las aguas empleadas en el reactor a escala de laboratorio; durante este período se adicionó en la alimentación una concentración de 0,7 g

NaHCO_3 , mientras que las aguas utilizadas a la entrada del reactor biológico del sistema industrial presentaban concentraciones de CI entre 5 y 15 mg/L, pudiendo esta deficiencia afectar a la obtención de una completa nitrificación (Ecuación 1 y 2).



A partir del día 41 de operación se adicionó una concentración de 1 g NaHCO_3 y se operó con tres TRH diferentes: 2, 1 y 0,5 días por lo que la VCN varió entre 0,05 y 0,2 g $\text{N-NH}_4^+/\text{L d}$. Se obtuvo una eficacia de nitrificación de un 95% y se alcanzaron concentraciones de amonio en el efluente menores de 10 mg $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$. Se observó que la variación del TRH en el sistema no afectaba al porcentaje de nitrificación, ya que la concentración de amonio en el efluente permanecía prácticamente constante.

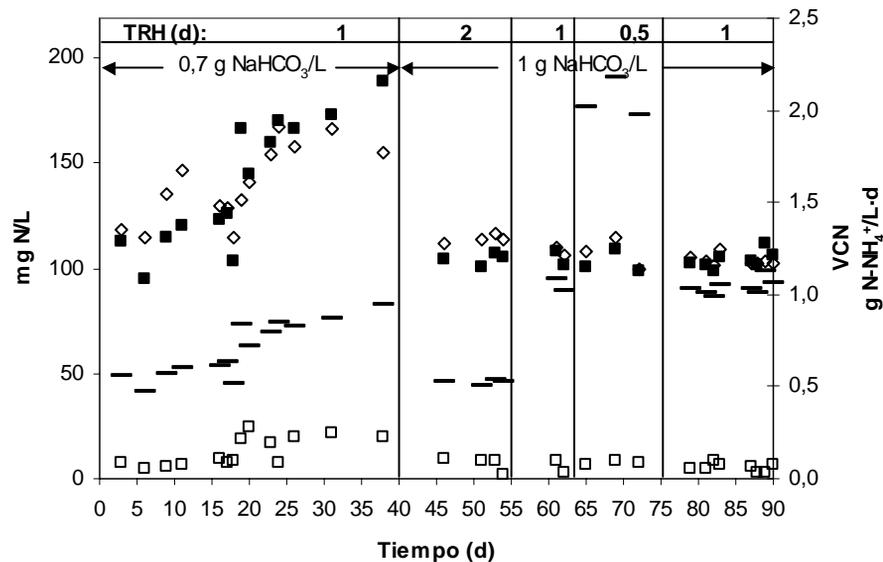


Figura 5: Evolución de los compuestos nitrogenados durante la etapa nitrificante para tres TRH diferentes. Influyente N-NH_4^+ (■), Efluente N-NH_4^+ (□), Efluente N-NO_3^- (◇) y VCN (-).

En la Figura 6 se observa la evolución del contenido de materia orgánica durante los 90 días de operación. El contenido de materia orgánica total y soluble presente en las aguas residuales industriales utilizadas como alimentación presentaban valores en torno a 500 ± 100 mg DQO_t/L y 300 ± 100 mg DQO_s/L , respectivamente. Debido a los diferentes lotes utilizados como alimentación y los distintos TRH empleados, la velocidad de carga orgánica total y la soluble se mantuvieron en torno a $0,6 \pm 0,05$ g $\text{DQO}_t/\text{L d}$ y $0,4 \pm 0,02$ g $\text{DQO}_s/\text{L d}$, respectivamente.

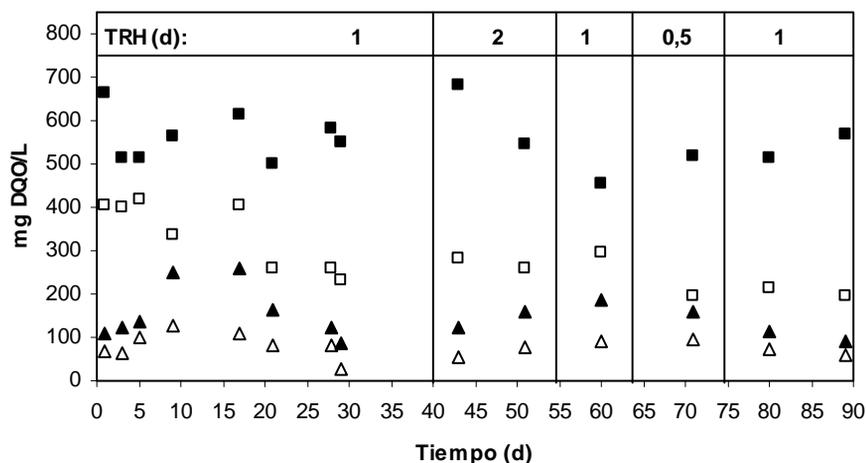


Figura 6: Concentración de la materia orgánica en la alimentación DQO total (■), DQO soluble (□) y en el efluente DQO total (▲) y DQO soluble (△).

Durante la puesta en marcha del reactor (20 primeros días), se obtuvo un 75% de eliminación de materia orgánica, que se incrementó en los días posteriores de operación hasta alcanzar un 83% de eliminación de DQO. La concentración de materia orgánica en el efluente alcanzó valores entre 50 y 100 mg DQOs/L, siempre menores que los del efluente del sistema biológico industrial (150 mg DQOs/L). La variación del TRH no afectó significativamente a la eliminación de materia orgánica soluble, ya que a TRH de 2, 1 y 0,5 d la concentración de materia orgánica en el efluente alcanzó valores máximos de 80, 90 y 95 mg DQOs/L, respectivamente. Las concentraciones de materia orgánica obtenidas en el efluente indican la presencia de una fracción lentamente biodegradable siendo quizás necesaria la aplicación de un mayor TRH.

Respecto a la evolución de la concentración de la biomasa en el reactor, se observó un incremento de dicha concentración desde aproximadamente 1 g SSV/L hasta una concentración de 5 g SSV/L en el día 90 de operación.

Para evaluar las características físicas del lodo se realizó un seguimiento del índice volumétrico de lodos (IVL) obteniéndose su valor máximo el día 30 de operación en el que alcanzó un valor de 150 mL/g SSV. Posteriormente se observó un descenso del IVL a 120 mL/gSSV, lo que indica que el lodo presentaba buenas propiedades de sedimentabilidad. El contenido de sólidos en el efluente durante prácticamente todo el período experimental fue inferior a 23 mg SSV/L, concentración mucho más baja que la obtenida en el efluente industrial (100 mg SSV/L).

Etapa 2. Unidad de predesnitrificación de lodos activos

A partir del día 91 de operación se procedió a acoplar una unidad anóxica a la unidad nitrificante de la etapa anterior con objeto de lograr la eliminación conjunta de nitrógeno y materia orgánica. En la Figura 7, se muestra la evolución de los compuestos nitrogenados durante la etapa experimental que comprende los días de operación 90 y 230. Se obtuvo una completa oxidación de amonio a nitrato, al igual que a partir del día 40 en la primera etapa nitrificante, siendo la concentración de amonio en el efluente prácticamente siempre menor de 10 mg N-NH₄⁺/L, salvo en algún día puntual como en el día 164 de operación en el que se alcanzó una concentración de amonio de 17 mg N-NH₄⁺/L.

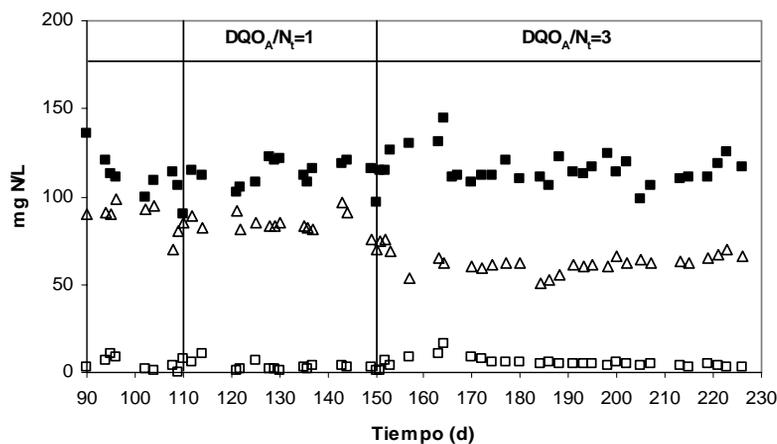


Figura 7: Evolución de los compuestos nitrogenados en las etapas de nitrificación y desnitrificación : Influyente NH₄⁺ (■), Efluente NH₄⁺ (□), Efluente NO₃⁻ (△).

La concentración de nitrato en el efluente dependió de la relación DQO_A/N_t aplicada. Durante los días de operación 90 a 110, no se realizó adición de una fuente externa de carbono, obteniéndose sólo un 15% de eliminación de nitrógeno, debido a la baja relación DQO/N_t que presentan estas aguas residuales (2,9-4,2). Aunque la relación estequiométrica C/N es 1,28, en la práctica, es necesaria una relación superior debido a la demanda adicional para la síntesis celular. Diversos autores han realizado estudios empleando fuentes de carbono como metanol, glucosa o acetato para determinar la relación de DQO/N que permita obtener una completa desnitrificación, obteniéndose un amplio rango entre 2 y 9 g/g (Mateju et al. 1992; Tam et al. 1992; Akunna et al. 1993).

Desde el día de operación 110 se adicionó metanol como fuente externa de carbono, operando con relaciones adicionales a la alimentación de DQO_A/N_t de 1 para el período comprendido entre los días 111 y 150 y una relación DQO_A/N_t de 3 para el período comprendido entre los días 151 y 230, obteniéndose porcentajes de eliminación de nitrógeno de un 30% y 50%, respectivamente. La relación DQO/N-desnitrificado obtenida fue de 9,7 mg DQO/mg N-NO₃⁻, que es comparable con la

relación de 12,5 mg DQO/mg N-NO₃⁻ encontrada por Szpyrkowicz et al. (1991) en el tratamiento de aguas residuales de curtiembres en un sistema predesnitrificante.

Los porcentajes de desnitrificación alcanzados, inferiores a un 50%, indican claramente que los parámetros clave en la desnitrificación son la relación DQO/N (Bronn y Sund, 1994) y la biodegradabilidad de las aguas residuales. Las aguas residuales provenientes de la industria de curtidos presentan una baja concentración de DQO fácilmente biodegradable, lo que limita la eficacia de la desnitrificación y señala la necesidad de añadir una fuente externa de carbono para mejorar la eficacia de la eliminación.

En cuanto a la eliminación de materia orgánica en la Figura 8 se indica la evolución de la DQO en el influente global y en cada una de las cámaras del reactor biológico. Durante los tres periodos se trabajó con una velocidad de carga orgánica de 130 mg DQO/(L·d), 160 mg DQO/(L·d) y 300 mg DQO/(L·d) respectivamente, observándose que en la cámara anóxica se elimina el mayor porcentaje de materia orgánica, siendo las concentraciones en el efluente siempre inferiores a 10 mg DQO/L. La adición de una fuente externa de carbono y las relaciones empleadas no afectaron al porcentaje de eliminación de la materia orgánica, debido a la buena biodegradabilidad de la fuente de carbono externa añadida.

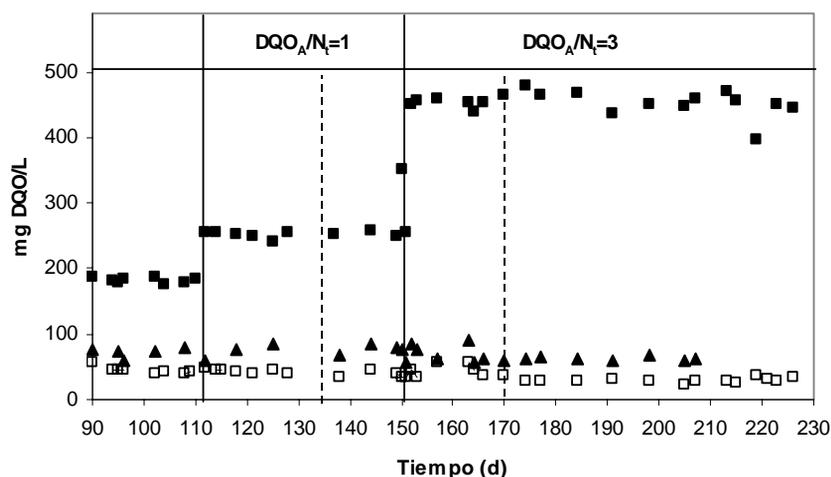


Figura 8: Evolución de la materia orgánica soluble durante la etapa de nitrificación-desnitrificación: Influyente al sistema (DQO_{INF}+DQO_A) (■), efluente de la unidad de la cámara anóxica de desnitrificación (▲) y efluente de la unidad cámara aerobia de nitrificación (□).

Se determinó la capacidad de desnitrificación, mediante ensayos en discontinuo, de las diversas fuentes de carbono externas siendo la relación DQO/N igual a 1. Los resultados indicaron que la velocidad desnitrificante de 8,7 mg N-NO₃⁻/(g SSV·h)

obtenido con metanol era mayor a la obtenida con el agua bruta, 5,15 mg N-NO₃⁻/(g SSV·h). La mayor actividad se obtuvo al emplear metanol como fuente de carbono debido a que este sustrato es fácilmente biodegradado por la biomasa a diferencia del agua residual bruta que, a pesar de tener un alto contenido de materia orgánica, presenta una fracción recalcitrante significativa. Szpyrkowicz et al. (1991) obtuvieron una actividad desnitrificante máxima de 7 mg N/(g SSV·h), al tratar aguas de la industria de curtidos con una relación DQO/N de 4,7 en un sistema predesnitrificante, lo que indica la gran importancia de la relación DQO/N-NO₃⁻ utilizada. Algunos autores recomiendan valores comprendidos entre 4 y 6 para la relación DQO/N-NO₃⁻ (Henze 1991, Isaacs et al. 1994).

Etapas 3. Operación en semicontinuo

En la Figura 9, se observan los datos promediados del porcentaje de eliminación de amonio para cada una de las ocho etapas de operación de los dos reactores semicontinuos usados, así como las desviaciones estándar correspondientes para cada uno de los periodos de experimentación. En la Figura 10 se señalan los porcentajes medios de eliminación de nitrógeno y las respectivas desviaciones estándar durante los 8 periodos de experimentación.

Durante el periodo 1 se alimentaron los reactores con aguas residuales industriales a los que no se le añadía materia orgánica externa. Los porcentajes de oxidación de amonio a nitrato alcanzaron valores superiores a un 60%, y fueron mejorando a lo largo del tiempo de operación, lo cual se refleja en la elevada desviación estándar del porcentaje de nitrificación que se obtuvo durante este período, lo cual es normal en los periodos de puesta en marcha. Con respecto a la eliminación de nitrógeno, en la Figura 10 se puede apreciar que se alcanzó solo un 10%, debido a la baja relación DQO/N del influente (3,0-5,0 g-DQO/g N). A partir del periodo 2 y con objeto de incentivar la desnitrificación se procedió a añadir una fuente de carbono adicional durante la fase anóxica. Para ello durante los periodos 2 al 8 se procedió a estudiar la eliminación de nitrógeno usando como fuentes de carbono metanol y aguas residuales de la corriente de ribera con y sin sulfuros.

Durante los periodos 2 y 3 se adicionó metanol como fuente externa de carbono con una relación DQO añadida como metanol y concentración de nitrógeno en la alimentación (DQO_A/N_T) de 1 g/g durante el periodo 2 y de 5 g/g para el periodo 3. Durante los periodos 2 y 3, los porcentajes de nitrificación se estabilizaron en un 80-90% en ambos reactores, mostrando que la nitrificación no se veía afectada por la adición de esta materia orgánica suplementaria. Gracias a la adición de metanol se logró aumentar los porcentajes de eliminación de nitrógeno hasta un 20% y 60% en las etapas 2 y 3, respectivamente. Durante el periodo 2 los efluentes de ambos reactores presentaron concentraciones de 40 mg N-NO₃⁻/L y 5-10 mg N-NH₄⁺/L, mejorándose la calidad del efluente en el periodo 3 en la que se lograron concentraciones de 5 mg N-NO₃⁻/L y 10 mg N-NH₄⁺/L, valores menores que los

valores límites de la Tabla 3 del Real Decreto 849/1986 (10 mg N-NO₃⁻/L y 15 mg N-NH₄⁺/L).

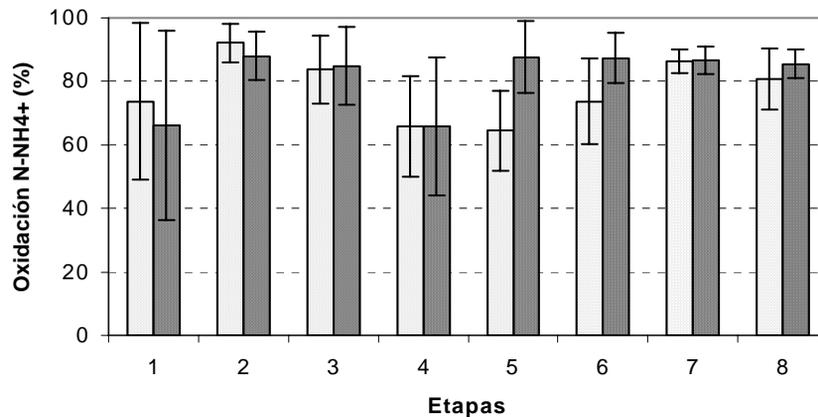


Figura 9: Porcentajes de oxidación de amonio a nitrato en los reactores R1 (□) y R2 (■).

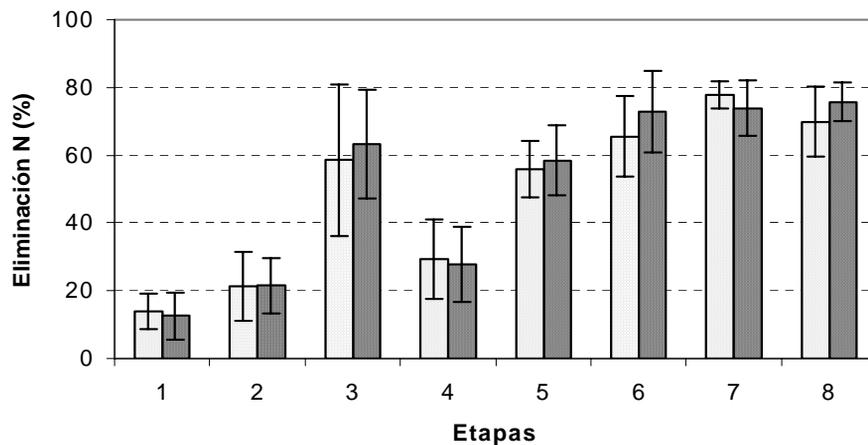


Figura 10: Porcentajes medios de eliminación de nitrógeno en los reactores R1 (□) y R2 (■).

Uno de los principales problemas inherentes al uso de metanol como fuente de carbono, es que aumenta los costes de operación del sistema de depuración, por lo que se analizó el uso de otras fuentes de electrones alternativas para desnitrificar (Skrinde y Bhagat, 1982). Se encontró que gran parte de la materia orgánica que aportaba la corriente de ribera se biodegradaba en la balsa de homogeneización de la planta, lo que impedía que llegase una mayor carga orgánica biodegradable al sistema biológico. Con objeto de aprovechar dicha corriente se procedieron a realizar ensayos

en los que este agua se empleó como fuente de carbono para la desnitrificación en el sistema biológico (periodos 4, 6, 7 y 8).

Durante el período 4 se procedió a alimentar durante la fase anóxica, influente de la etapa de ribera sin desulfurar fijando la relación DQO_A/N_t en 1 g/g, observándose un brusco descenso de la eficiencia de la nitrificación que bajó hasta el 65% y acumulación de nitrito en el efluente final, alcanzándose hasta 20 mg $N-NO_2^-/L$, lo que indicaba que se producía una inhibición parcial de las etapas de amonio y nitrito oxidación. Se alcanzó un porcentaje de eliminación de nitrógeno del 30% a causa de la baja relación DQO_A/N_t empleada (Figura 10), siendo aún así, más elevado que el obtenido durante la etapa 2, en la que se dosificó metanol a la misma relación DQO_A/N_t de 1g/g, lo que indicó que la desnitrificación no se veía especialmente afectada por la presencia de sulfuro en la corriente de agua residual añadida.

Durante el período 5 y con objeto de recuperar la nitrificación en las dos unidades, se procedió a añadir nuevamente metanol fijando una relación DQO_A/N_t de 5 g/g, observándose una lenta recuperación de la actividad nitrificante en el reactor 1, mientras que en el reactor 2 se logró rápidamente un 90% de nitrificación, porcentaje similar al alcanzado en el periodo 3. Las concentraciones de nitrito en los dos efluentes disminuyeron hasta alcanzar una concentración de 1 mg $N-NO_2^-/L$ a finales de esta etapa. Los porcentajes de eliminación de nitrógeno fueron análogos a los alcanzados en el periodo 3 en los que se había empleado la misma relación DQO_A/N_t y fuente de carbono.

Durante el período 6, a partir del día 191, se comenzó a utilizar como fuente de carbono alternativa, aguas residuales de la corriente de ribera que habían sido sometidas a un tratamiento de desulfuración catalítica con aire en una balsa de oxidación de sulfuros. Con este tratamiento físico-químico se logra la oxidación del sulfuro a sulfato sin que se elimine prácticamente la materia orgánica presente en la misma (Ylla y May, 2000). Se empleó una relación DQO_A/N_t influente de 5 g/g, manteniéndose el porcentaje de oxidación de amonio en un 90% en el reactor 2 y aumentando hasta un 75% en el reactor 1, mientras que la eliminación de nitrógeno alcanzó el 65 y el 75% en R1 y R2, respectivamente. Este hecho pone de manifiesto la relación existente entre la inhibición de la nitrificación y la presencia de sulfuro en el influente, tal como mencionan Henze et al. (1995).

Durante el período 7 se incrementó la relación DQO_A/N_t a 7 con el objeto de mejorar la desnitrificación. Ambos sistemas presentaron porcentajes de eliminación de amonio de un 90% y la eliminación de nitrógeno no se vió favorecida con el aumento de la relación DQO_A/N_t , ya que en el reactor 1 sólo aumentó del 65% a un 75% y en el reactor 2 no sufrió variación manteniendo el mismo porcentaje de eliminación de la etapa anterior (72%). Durante este periodo se presentaron problemas de sedimentabilidad del lodo en ambos sistemas, que no afectaron a la eliminación de nitrógeno o amonio pero si a la eliminación de materia orgánica

Durante el período 8, días 271-320, se operó de nuevo con una relación DQO_A/N_t de 5 g/g y se investigó el efecto del TRS y TRH en la eficacia del sistema. En un primer momento (días 271-300) se evaluó el comportamiento de los reactores al modificar el TRS, observándose que para el reactor 1 la disminución del TRS de 30 días a 10 días causaba un aumento de la concentración de amonio en el efluente, alcanzándose valores de 20 mg N-NH₄⁺/L, mientras que la eficacia del reactor 2 con un TRS de 20 días era similar a la que se obtenía cuando se operaba el mismo sistema a TRS infinito o a la obtenida en el reactor 1 a TRS de 30 d, siendo el valor de la concentración de amonio en el efluente inferior a 10 mg N-NH₄⁺/L. Se observó que la eliminación de amonio se mantenía constante cuando el TRS se encontraba por encima de un valor de TRS crítico, aspecto que había sido observado anteriormente por Kos (1998).

En un segundo momento (días 301-310) se varió el TRH de 24 a 12 horas, observándose una leve disminución de la nitrificación debido al incremento de la VCN de 0,10 a 0,13 kg N-NH₄⁺/(m³·d) y de la VCO de 0,35 a 0,46 kg DQO/(m³·d), aunque la calidad de los efluentes no superó los límites establecidos en la norma. Durante un tercer momento (311-320 días) se fijó el TRH en 8 h y se trabajó con una VCN de 0,2 kg N-NH₄⁺/(m³·d) y una VCO de 0,70 kg DQO/(m³·d), alcanzándose concentraciones de amonio en el efluente del reactor 1 de unos 40 mg N-NH₄⁺/L y menores de 20 mg N-NH₄⁺/L en el reactor 2, lo que indica que los sistemas se hallaban ligeramente sobrecargados en estas condiciones, especialmente en la unidad 1 que estaba operando con un TRS menor. Sin embargo, se obtuvo una eliminación de nitrógeno similar a la obtenida en el momento anterior, ya que la concentración de nitrato en los efluentes de los dos reactores fue de unos 5 mg N-NO₃⁻/L.

La comparación de los porcentajes de eliminación de nitrógeno durante las etapas experimentales en las que se operó con las mismas relaciones DQO_A/N_t pero usando fuentes de carbono diferentes, pone de manifiesto que se alcanzaron eficacias más elevadas cuando se emplea agua residual de ribera que cuando se emplea metanol, lo que indica que el uso del agua de ribera desulfurada no solo resulta adecuado por el ahorro de reactivos que implica, si no también por su mayor potencial para desnitrificar (compárense en la figura 10 las eficacias obtenidas durante los periodos 3 y 5 con las obtenidas durante los periodos 6 y 8).

En la Figura 11 se observa la evolución de la eliminación de materia orgánica, en términos de DQO, para cada uno de los dos sistemas utilizados. Se observó una respuesta similar a la eliminación de materia orgánica en los dos reactores, observándose que parámetros tales como el porcentaje de eliminación de materia orgánica o la concentración de DQO soluble en el efluente final, dependían más del lote particular de agua residual utilizada en cada momento, que de las condiciones particulares de operación de los reactores biológicos.

Durante prácticamente todo el período experimental se alcanzaron porcentajes de eliminación de DQO superiores a un 80%, siendo la concentración DQO soluble en el

efluente inferior a 100 mg/L. Los únicos momentos en los que se superaron estos niveles fueron al final del periodo 5 en el que la DQO soluble alcanzó 155 mg/L en el R2 y durante el periodo 7 y primeros días de la periodo 8 donde la eficacia de eliminación de materia orgánica bajó hasta el 50% en ambos reactores, alcanzándose concentraciones de DQO soluble en los efluentes de los dos sistemas de 180 mg/L, valores que son superiores a los 160 mg/L indicados en la tabla 3 de la legislación (R.D.849/1986).

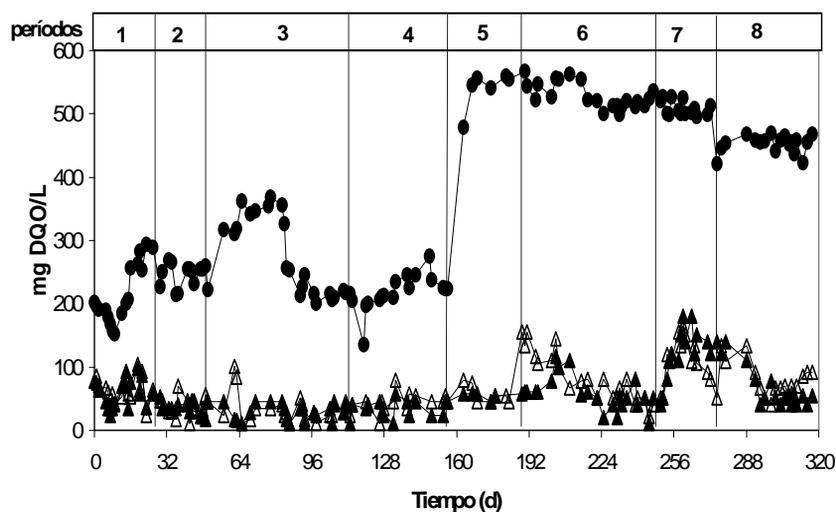


Figura 11: Evolución de la concentración de materia orgánica en términos de DQO total, en el influente de los dos reactores (●) y DQO soluble en el efluente de los reactores R1 (△) y R2 (▲), durante las diversas etapas de operación.

El aumento de la DQO de salida en el reactor 2 durante el periodo 5 se debió al aumento de la concentración de materia orgánica en el influente, no afectando esto sin embargo al reactor 1, lo que puede indicar una menor resistencia a las variaciones de carga de los sistemas que no se purgan. El empeoramiento observado durante el periodo 7 y primeros días del periodo 8 se debió a problemas de sedimentabilidad de la biomasa durante dicho período, obteniéndose valores del índice volumétrico de lodo (IVL) superiores a 250 mL/g SSV, lo que causó la acumulación de biomasa en los sedimentadores, la hidrólisis parcial de ésta y el incremento tanto de la DQO como de la concentración de sólidos en el efluente, alcanzándose en el efluente de los sistemas concentraciones de sólidos de 100 mg SSV/L.

Se observó que durante todo el periodo experimental el IVL alcanzado en el R2 fue siempre superior al R1, por tanto, la velocidad de sedimentación disminuyó cuando los sistemas se operaban a altos TRS. Sin embargo, el rendimiento celular aparente obtenido en el R2 ($0,08 \text{ g SSV/g DQO}_{\text{eliminado}}$) es menor que el alcanzado en el R1 ($0,15 \text{ g SSV/g DQO}_{\text{eliminado}}$) que operó con TRS de 30 y 10 días.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en las tres etapas con los tres sistemas experimentales han demostrado que se puede mejorar la eficacia del sistema biológico industrial, mediante algunas modificaciones en la estrategia de operación o en la configuración de los reactores.

En la primera etapa en estudio de una unidad convencional de lodos activos se demostró que es posible incrementar el porcentaje de nitrificación mediante la adición de una fuente de carbono inorgánico, en lo que se mejora la calidad del efluente en términos de eliminación de amonio. La variación del TRH no afectó a la nitrificación, lo que indica que es posible operar a diferentes velocidades de carga nitrogenada. Las buenas propiedades de sedimentabilidad del lodo obtenidas permitieron obtener un efluente con una concentración de SSV inferior 23 mg SSV/L, claramente menores a las habitualmente obtenidas en la unidad industrial.

En la etapa desnitrificante se estudió el efecto de la adición de una fuente externa de carbono para incrementar la baja relación DQO/N que presentan las aguas residuales utilizadas como influente al reactor biológico. Después de adicionar una fuente de carbono externa (metanol), la eficacia del sistema aumentó a un 35% cuando se operaba con una relación DQO_A/N_t de 1 g/g y se alcanzó un 50% de eliminación de nitrógeno cuando se aplicaba una relación DQO_A/N_t de 3 g/g, lo que indica que las cantidades de carbono adicionado no fueron suficientes para lograr una completa desnitrificación. La unidad alcanzó un porcentaje de nitrificación del 88%.

En la tercera etapa, la estrategia de operación de alternar los ciclos aerobios con los ciclos anóxicos en una misma unidad de lodos activos a escala de laboratorio, demostró que sería posible mejorar la eficacia del sistema industrial, obteniéndose así un agua residual depurada que cumple los criterios de la Tabla 3 del R. D. 849/1986. Esta estrategia podría ser aplicada para la mejora de la eficacia de eliminación de nitrógeno de una unidad de lodos activos a escala industrial que depura las aguas residuales de una curtiduría, sin que ello suponga realizar modificaciones en la obra civil de la depuradora.

La mejora de los rendimientos de eliminación de nitrógeno en el reactor biológico industrial se alcanzaría mediante el empleo de alguno de los dos procesos alternativos estudiados, como serían el uso de un reactor de lodos activos con una unidad de predesnitrificación acoplada o la operación del reactor con una estrategia de operación semicontinua. El problema de la primera opción radica en que implicaría una reforma profunda de la obra civil existente en la depuradora industrial, lo cual sería caro (construcción de una nueva cámara, limitaciones de espacio para nuevos equipos, etc.) e implicaría además, el vertido de agua residual parcialmente depurada durante un período de tiempo prolongado. La segunda opción, reactor semicontinuo,

no solo es una buena alternativa para mejorar la eficacia de eliminación de nitrógeno en la depuradora analizada, si no que también podría ser implementado en otros sistemas biológicos similares que se diseñaron en principio para la eliminación de materia orgánica, siempre y cuando dicha instalación no esté operando sobrecargada. Una ventaja a destacar del sistema secuencial que se propone es que puede ser implementado en la depuradora con pequeñas modificaciones en la misma, ya que solo exige la instalación de agitadores sumergidos y pequeños cambios en el sistema de control de la misma. Además, hay una disminución del coste debido a que en este sistema se evita la recirculación.

Una de las conclusiones más importantes de este trabajo ha sido demostrar que es posible prescindir de la costosa adición de una fuente de carbono externa como el metanol, pudiéndose emplear las aguas residuales provenientes de la etapa de ribera, a la salida del sistema de oxidación de sulfuros, que se caracterizan por mantener una elevada concentración de materia orgánica.

La variación del TRS no afectó a los rendimientos de eliminación de nitrógeno y materia orgánica, pero si afectó a las propiedades de sedimentabilidad del fango, incrementándose los valores del IVL para TRS altos. A elevados TRS se obtuvo un bajo rendimiento aparente de la biomasa, reduciéndose por tanto la producción de fango.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración de la curtiduría PICUSA (Padrón, A Coruña-España). Asimismo, los autores agradecen la financiación por parte de la UE de este trabajo a través del proyecto INCO-EILT (Contrato ERB IC 18-CT98-0286).

REFERENCIAS

- Akunna J.C., Bizeau C., Molleta R. (1993) Denitrification in anerobic digesters: possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio. *Environ Technol* 13:825-836.
- APHA-AWWA-WPCF. (1998). Standard Methods for examination of water and wastewater. 20th Ed. Washington.
- Brond S. and Sund C. (1994). Biological removal of nitrogen in toxic industrial effluents, high in ammonia. *Water Sci Technol* 29:231-240.
- Carucci A, Chiavola A, Majone M, Rolle E (1999) Treatment of tannery wastewater in sequencing batch reactor. *Water Sci Technol* 40:253-259
- Isaacs S.H. and Henze M. (1995). Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological P removal. *Water Res* 29:77-89.

Kos Peter (1998). Short SRT (Solids Retention Time) nitrification process/flows sheet. *Water Sci Technol* 38:23-29.

Mateju V., Cizinska S., Krejci J. and Janoch T. (1992) Biological water denitrification- A review. *Enzyme Microbiol. Technol* 14 :170-183.

Orhon D., Ates G.E., and Ubay Çokgör E. (1999). Characterization and modeling of activated sludge for tannery wastewater. *Water Environ Res* 71:50-63.

Orhon D., Genceli E.A. and Sözen S. (2000). Experimental evaluation of the nitrification kinetics for tannery wastewaters. *Water S.A.* 26:43-50.

Skrinde J.R. and Bhagat S.K. (1982). Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 54:370-377.

Soto M., Veiga M.C., Méndez R. y Lema J.M. (1989) Semimicro COD determination meted for high-salinity wastewater. *Environ. Technol. Letter* 10 : 541-548.

Szpyrkowicz L., Rigoni-Stern S. and Zilio-Grandi F. (1991). Nitrification and denitrification of tannery wastewaters. *Wat. Res.* 11: 1351-1356.

Tam N., Wong Y. and Leung G. (1992). Effect of exogenous carbon sources on removal of inorganic nutrient by the nitrification-denitrification process. *Water Res.* 9:1229-1236.

Vilas-Cruz M., Gómez J., Méndez R., Lema J.M.(1994) Determinación simultanea de NO_2 y NO_3 en aguas residuales por electroforesis capilar. Proc.of III International Symposium of Analytical Methodology for the Environment Vol. II Ref. P1-50. Barcelona 23-24 Marzo

Wheatherburn M.W. (1967). Phenol-hypochlorite reaction for determination of ammonia. *Anal. Chem.*, 28: 971-974.

Wiegant WM, Kalker TJJ, Sontakke VN, Zwaag RR (1999) Full scale experience with tannery water management: an integrated approach. *Water Sci Technol* 39(5):169-176

Ylla A. and May J.M. (2000). Eliminación de sulfuros en las aguas residuales de la industria de curtidos. *Tecnología del agua.* 204:74-82.

EVOLUCIÓN DE LA TOXICIDAD DE UN EFLUENTE PROVENIENTE DEL PROCESO DE PELAMBRE TRATADO MEDIANTE UN SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS

Gladys Vidal¹, J. Nieto¹, K. Cooman¹, M. Gajardo¹ y Cristian Bornhardt²

¹Centro de Ciencias Ambientales EULA

Universidad de Concepción Casilla 160-C, Concepción (Chile)

²Departamento de Ingeniería Química

Universidad de la Frontera, Casilla 54-D, Temuco (Chile)

1. INTRODUCCIÓN

La industria de curtiembre genera efluentes de elevada carga orgánica y muy complejos, que deben ser tratados antes de su descarga al medio ambiente (Song and Williams, 2000). Las principales características de este tipo de efluente son: elevada carga orgánica y nitrógeno total, amonio, presencia de compuestos inorgánicos específicos tales como sulfuro, cromo, cloruro de sodio, etc, (Menéndez and Díaz, 1998). En particular, los efluentes provenientes de la etapa de pelambre son altamente tóxicos, y alcalinos, con elevada concentración de proteínas, sulfuros, sólidos suspendidos y sales (cloruro de sodio) (Bornhardt et al. 2000, Cooman et al. 2003).

El tratamiento de efluentes industriales vía procesos biológicos presentan problemas debido a la presencia de compuestos inhibitorios y/o bio-recalcitrantes (Carucci et al. 1999). En efecto, la utilización eficiente de un tratamiento de lodos activados (LA) para eliminar materia orgánica y nitrógeno ha sido posible, solo si se considera un tratamiento físico-químico antes del sistema biológico (Jochimen et al. 1997, Roš and Gantar 1998).

Los sistemas de lodos activados (LA) han presentado eficacias de eliminación de DQO sobre el 80%, lo que significa que los efluentes al ser descargados pueden presentar valores de 880 a 1000 mg DQO/L, 180 mg/L de carbono orgánico total y 65,8 mg/L de nitrógeno total Kjeldahl. Se ha constatado, sin embargo, que estos sistemas de tratamiento han sido bastante estables frente a choques de cargas orgánicas elevadas y tóxicos. Por otra parte, debido a la eficiencia en la transferencia de oxígeno en el sistema, es posible eliminar entre el 67-98% de la DBO₅ (Demanda Biológica de Oxígeno). Es importante considerar el control de comunidades específicas en el LA, para mejorar la eliminación de materia orgánica. En este sentido, Ahn et al. (1996), han mostrado que la maximización de la presencia de *Zoogloea ramigera* y sus polímeros extracelulares puede ser útil para aumentar la eliminación de materia orgánica en el sistema sobre el 75%. Algunos trabajos muestran la importancia de utilizar un sistema de pre-tratamiento (Menéndez et al. 1998) para la eliminación de sólidos, seguido de un sistema de LA para la reducción de materia orgánica (Orhon et al. 1998). Sin embargo, algunos compuestos con

elevado peso molecular pueden ser recalcitrantes a los procesos aeróbicos. Se ha podido constatar que después de un tratamiento aeróbico/anóxico se ha encontrado una elevada fracción de DQO, que no ha sido eliminada al final del tratamiento. En este caso, la eliminación del sustrato orgánico se ha llevado a cabo principalmente en la etapa anóxica (Carucci et al. 1999).

Debido a la toxicidad y a los compuestos orgánicos de elevado peso molecular presentes en los efluentes provenientes de la industria de curtiembre, es importante evaluar la actividad de la biomasa y sus características de sedimentación durante la operación.

Debido a lo antes indicado, el objetivo de este trabajo es evaluar la biodegradabilidad y toxicidad de un efluente de pelambre diluido cuando se depura mediante un tratamiento un sistema de LA.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Efluente crudo

Se trabajó con efluentes provenientes de la etapa de pelambre (3 muestras en un periodo de un año) que se tomaron de una industria de curtiembre local. Los efluentes se trataron previamente mediante un sistema filtración para eliminar los sólidos suspendidos, grasas y trozos de piel. El efluente crudo se diluyó entre 5 y 13 veces, dependiendo de la velocidad de carga orgánica de trabajo (VCO) antes de ser alimentado al reactor.

2.2. Inóculo

El reactor de LA fue inoculado con lodo proveniente de un reactor aeróbico que trataba efluentes provenientes de la industria de celulosa.

2.3. Sistema de lodos activados (LA)

Un reactor de lodos activados (Figura 1) de 1,83 L con un sedimentador de 0,6 L fue operado durante 180 días. El reactor se alimentó con efluentes del proceso de pelambre, con velocidades de carga orgánica (VCO) entre 0,2 y 6,5 gDQO/L·d, mientras que el tiempo de retención hidráulico (TRH) se varió desde 16,6 a 1 d. La biomasa fue reciclada sistemáticamente, purgándose el exceso desde el sedimentador para mantener la edad del lodo constante.

La concentración de oxígeno se mantuvo sobre 6 mg/L mediante un difusor de aire, dispositivo que también promovió la mezcla en el sistema.

La operación del sistema de LA se realizó en dos fases. Durante la fase I de puesta en marcha el sistema se alimentó una solución de glucosa (10 g/L) y nutrientes (1 gNH₄Cl/L y 0.2 gH₂KPO₄/L) con una relación de C:N:P de 100:5:1. El objetivo de esta fase fue que la biomasa aumentara hasta una concentración de 3 g ST/L. Durante la fase II (tratamiento), el reactor de lodos activados se alimentó con efluente proveniente de la etapa de pelambre sin adición de nutrientes. Durante la fase II, la

VCO y el TRH se variaron desde 0,23 a 6,34 gDQO/L·d y de 16,44 a 1,10 d, respectivamente.

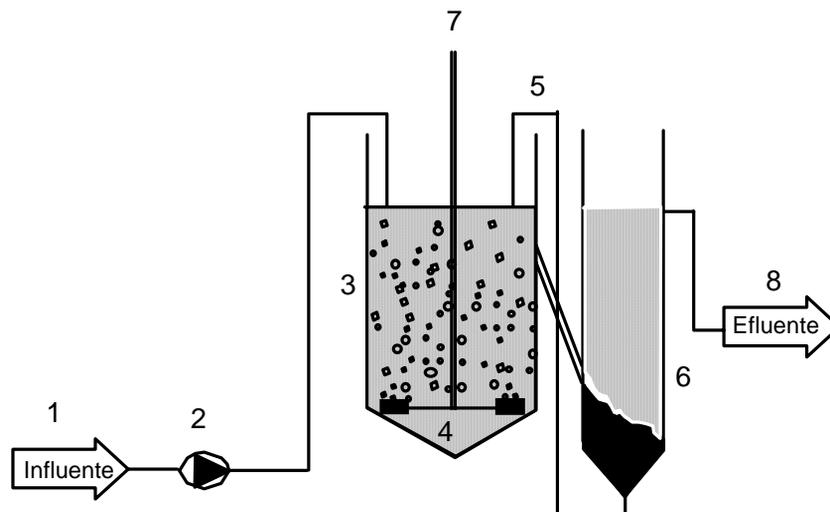


Figura 1: Representación del sistema de LA. 1. Influyente, 2. Bomba de alimentación, 3. Tanque aireado, 4. agitador, 5 recirculación, 6 sedimentador y 7 efluente.

2.4. Bioensayos

Influyente y efluente se sometieron periódicamente a ensayos de toxicidad aguda con *Daphnia pulex* y *Daphnia magna* juveniles (<24h) durante 24-48h. El indicador de muerte de dichos organismos fue la inmovilidad de éstos, cuando el vaso que los contenía era agitado; este procedimiento fue realizado al final del tiempo de exposición. El tests fue realizado durante 48 horas. Los organismos provienen de cultivos de laboratorio de acuerdo a USEPA (1993). Al inicio y final de cada ensayo se determinó la concentración de oxígeno, pH y conductividad. Los cultivos se realizaron a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ con un foto-periodo de 16 h de luz y 8 h de oscuridad, para mantener los Daphnideos en etapa reproductiva. La dureza del agua se controló en el rango de 125 a 250 mg/L como CaCO_3 y el pH en el rango entre 7,52 y 8,60.

En cada ensayo se utilizaron 4 réplicas, cada una de las cuales contenía 5 organismos y un ensayo control. Las concentraciones medias letales a 24 y 48h (LC_{50}) se calcularón por el método apropiado de Probit y Spearman-Karber (Finney 1971).

2.5. Determinación de la velocidad de consumo de oxígeno.

Se realizarón ensayos de medida de velocidad de consumo de oxígeno (OUR, Oxygen uptake rate) en un sistema cerrado, midiendo la concentración de oxígeno disuelto mediante un electrodo WTW Oxycal 323B con un pHmetro Corning 450. A tal fin, se introdujeron muestras de lodo de concentración apropiada en la vasija de ensayo. La

muestra se mantuvo continuamente agitada durante la medición obteniéndose los valores de oxígeno disuelto fueron obtenidos cada 30 segundos durante 2 horas. La OUR se determinó por regresión lineal de la pendiente obtenida al representar la concentración de oxígeno frente al tiempo. La velocidad específica de consumo de oxígeno (SOUR, Specific oxygen uptake rate) y el coeficiente de oxígeno endógeno (b') se obtuvo de acuerdo al procedimiento de Eckenfelder and Musterman (1995).

2.6. Métodos analíticos.

La determinación de los siguientes parámetros DQO, DBO₅, Color, Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV), Nitrato (N-NO₃⁻), Nitrito (N-NO₂⁻), Sulfuro (S²⁻), Sulfato (SO₄²⁻), Cloruro (Cl⁻), Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK) y amonio (N-NH₃) se realizó de acuerdo con el Standard Methods (APHA, 1995). Para la determinación de DQO, DBO₅, Color, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, NTK, S²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ y N-NH₃, las muestras fueron previamente filtradas con una membrana de 0,45 μm.

El IVL (Índice Volumétrico de Lodo) fue medido como el volumen (ml) que ocupa 1 g de sólidos suspendidos en el licor de mezcla (MLVSS) (determinada como peso seco), después de ser sedimentado por 30 minutos en una probeta de volumen de 1000 ml.

El proceso de ultrafiltración (UF) se realizó a 20 °C de acuerdo con la metodología previamente descrita (Vidal et al. 2001), utilizando una celda agitada de 450 ml (Micro-Prodicon Model UHP 75) con una membrana de superficie de 38,5 cm². Se utilizaron dos membranas de celulosa, que permiten el paso de compuestos de peso molecular (PM) menor a 10.000 y menor 1.000 Da. Para realizar la ultrafiltración se aplicó una sobrepresión de 1 psi sobre la superficie de la muestra. Antes de la ultrafiltración, el pH de la muestra se ajustó a 8,0 y luego la muestra fue filtrada con una membrana de porosidad de 0,2 μm. Posteriormente, 80 ml de cada muestra de efluente fue ultrafiltrada a través de una membrana de PM de 10,000 Da que provee un permeado de 75 ml y un volumen retenido de 3 ml.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Caracterización del efluente crudo.

En la tabla 1 se indican los valores medios de los principales parámetros del efluente de curtiembre crudo, con valores medios de DQO y DBO₅ 34,9 y 8,8 g/L, respectivamente y altos contenidos de NTK (2.040 – 4.275 mg/L), cloruro (18,4 – 27,1 g Cl⁻/L) y sulfuro (1,05 – 1,3 g S²⁻/L).

3.2. Operación de la unidad de lodos activados.

Después de la puesta en marcha del LA (fase I), éste se alimentó con efluente a baja velocidad de carga orgánica (0,23 g DQO/L·d) y se incrementó hasta 6,34 g

DQO/L·d. En la figura 2 y la tabla 2 se puede seguir la operación de la unidad de LA. Los resultados muestran que la eficacia de eliminación de DBO₅ y DQO disminuye en forma opuesta al incremento de la VCO. Cuando el LA mostró una operación estable (a partir de 128 d de operación), se pudo obtener una eliminación de DBO₅ y DQO de 99% y 60%, respectivamente. El pH del efluente en el sistema de LA fue estable cercano a 8.

Tabla 1: Características del efluente crudo.

Parameter	Unidad	Promedio	Rango
pH		12,34	12,31- 12,38
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	34.900	29.600 – 40.600
Demanda Biológica de Oxígeno	mg/L	8794,5	7.005 – 10.584
Color	UPtCo	26.095	21.540 – 30.650
Sólidos totales	mg/L	45.540	39.230 – 52.670
Solidos volátiles	mg/L	21.377	15.520 – 32.510
Nitrógeno total Kjeldahl	mg/L	3.085	2.040 – 4.275
Nitrógeno amoniacal	mg/L	220	189 – 275
N-Nitrito	mg/L	0,25	0,14 – 0,50
N-Nitrato	mg/L	0,66	0,20 – 1,60
Cloruro	mg/L	21.867	18.400 – 27.100
Sulfuro	mg/L	1.149	1.048 – 1.284
Sulfato	mg/L	247	100 – 330

La Tabla 2 muestra la relación F/M (Alimento/Microorganismos), el IVL y la relación entre DBO₅/DQO para los valores de influente y efluente. Debido a la estabilidad del LA, el IVL varió entre 14,5 y 94,5 ml/gMLVSS y no se observó el fenómeno de bulking. La relación de DBO₅/DQO del influente fue siempre mayor a 0,37 indicando la posibilidad de degradación biológica. Sin embargo, se observó sistemáticamente un contenido de materia orgánica residual en el efluente que no fue eliminado en el tratamiento biológico, incluso considerando el periodo óptimo de operación del LA (DBO₅/DQO < 0,06, VCO < 2 gDQO/L·d). Debido a esto, el rango de la DQO recalcitrante fue entre 0,1 – 1,3 g DQO/L, que tal vez podría ser eliminado mediante un tratamiento terciario (Vidal et al. 2004) o un tratamiento combinado de oxidación avanzada – tratamiento biológico (Jochimen and Jekel 1997).

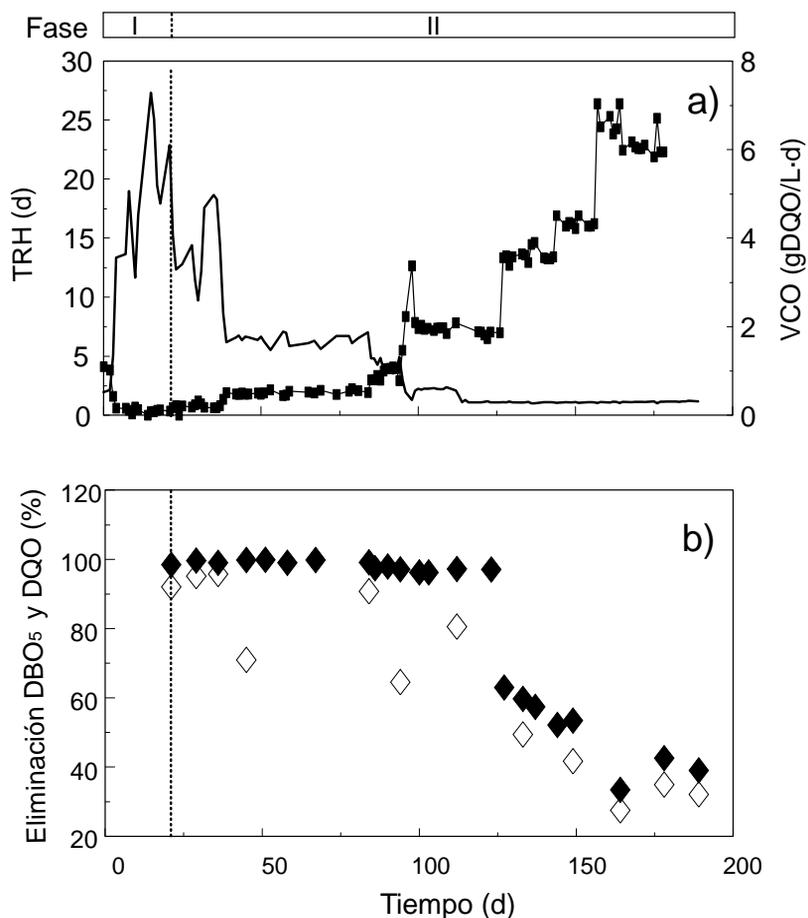


Figura 2: Operación del reactor de LA: a) VCO (■) y TRH (—) valores, b) porcentaje de eliminación de DQO (◇) y DBO₅ (◆).

Jochimsen et al. (1997) obtuvo elevados valores de eliminación de DQO de efluentes de la etapa de curtiembre (sobre el 95%) en un sistema avanzado ozono –sistema biológico. Vidal et al. (2004) mediante un proceso de fotocátalisis y un tratamiento biológico mejoraron la eliminación de DQO sobre el 60%.

Como se indica en la Figura 3 y la Tabla 2, la relación F/M varió desde 0,08 a 0,39 gDBO₅/gMLVSS-d durante la operación del reactor. Se obtuvo una elevada eliminación de DBO₅ (99%) para valores de la relación F/M entre 0,08 y 0,15 gDBO₅/gMLVSS-d. De acuerdo a la bibliografía, un sistema de lodos activados

Tabla 2: Parámetros de operación del reactor de LA.

Periodo	VCO gDQO/L-d		TRH (d)		F/M	IVL mL/gMLVSS	DBO ₅ /DQO	
	Promedio	Rango	Promedio	Rango	gDBO ₅ / gMLVSS-d		Influyente	Efluente
Fase I 0-21	0,11	0,09-0,13	16,80	13,36-19,47	-	-	0,60	0,01
Fase II 22-37	0,23	0,21-0,26	16,44	14,41-18,67	0,08	94,5	0,63	0,06
38-84	0,51	0,48-0,56	6,55	6,20-6,75	0,09	72,0	0,57	0,04
85-95	0,93	0,78-1,09	4,21	3,54-4,93	0,07	67,1	0,43	0,04
96-112	2,00	1,94-2,09	2,18	1,98-2,27	0,15	34,5	0,43	0,06
113-128	1,88	1,86-1,89	1,11	1,10-1,14	0,15	14,5	0,52	0,03
129-143	3,63	3,53-3,90	1,10	1,05-1,17	0,19	-	0,37	0,29
144-156	4,34	4,22-4,50	1,10	1,05-1,13	0,39	24,7	0,39	0,32
157-178	6,34	5,95-7,09	1,10	1,03-1,18	0,35	76,1	0,39	0,39
179-189	2,98	2,84-3,06	1,18	1,16-1,19	0,31	16,9	0,39	0,48

F/M: Relación alimento/Microorganismos, IVL: Índice volumétrico de lodo

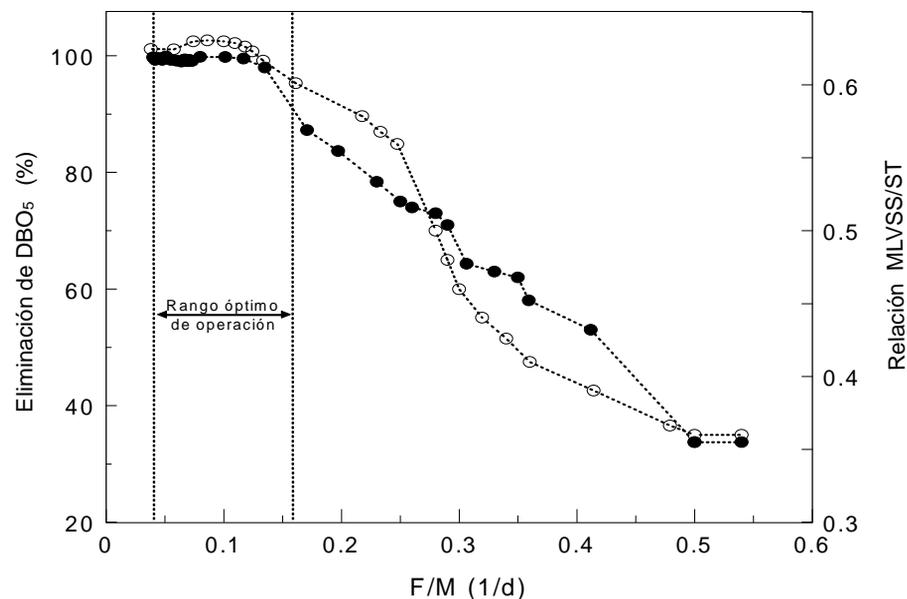


Figura 3: Relación entre la eliminación de DBO₅ (●) y MLVSS/ST (O) vs la Relación F/M durante el tratamiento de LA.

convencional puede utilizar relaciones óptimas F/M para efluentes de la industria de curtiembre de 0,1 gDBO₅/gMLVSS·d con un TRH de 2,5 d (Eckenfelder 1995). Ambos valores fueron también determinados como óptimos en este estudio. La relación F/M es frecuentemente usada para controlar los sistemas de tratamiento, y se relaciona con el IVL y las características de sedimentación del lodo.

A bajas relaciones F/M, la cantidad de materia orgánica en el sistema es insuficiente para mantener el crecimiento de los microorganismos y por tanto, ellos pueden caer en la zona de respiración endógena. A elevadas relaciones F/M, sin embargo, predominan los microorganismos filamentosos que podrían hacer inestables los sistemas, debido a una mala sedimentación de la biomasa (Wanner et al. 1988).

La Tabla 3 muestra los coeficientes de utilización de oxígeno de la biomasa del sistema de LA en el periodo 113 a 189 días. Es posible observar, que la actividad de la biomasa, medida como OUR, se incrementó desde 0,456 gO₂/L·d (VCO: 1,88 gDQO/L·d) hasta 0,648 gO₂/L·d (VCO: 2,98 gDQO/L·d). Sin embargo, la tasa real de consumo de oxígeno por unidad de biomasa, es determinada mediante la SOUR. Los valores de SOUR para los últimos 79 días de operación del LA, disminuyeron desde 1,11 a 0,083 gO₂/gMLVSS·d. Por otra parte, Eckenfelder y Musterman (1995) encontraron para una planta que trata efluentes químicos orgánicos valores de SOUR desde 0,07 a 0,42 gO₂/gMLVSS·d y coeficientes de oxígeno endógenos (*b'*) en el rango entre 0,18 – 0,22 d⁻¹. En este estudio el valor del coeficiente de *b'* está en el rango entre 0,77 a 0,058 d⁻¹. La diferencia en los valores del coeficiente de utilización de oxígeno se debe a que la actividad de la biomasa disminuye, probablemente debido a la presencia de tóxicos contenidos en el efluente de pelambre. Estudios realizados en Daphnideos demuestran la toxicidad de compuestos inorgánicos específicos (como amonio y cloruro) contenidos en efluentes provenientes de la etapa de pelambre (Cooman et al. 2003).

Tabla 3: Coeficientes de utilización de oxígeno de la biomasa en el sistema de LA.

IVL (ml/gMLVSS)	OUR (gO ₂ /L·d)	SOUR (gO ₂ /gMLVSS·d)	<i>b'</i> (d ⁻¹)
14,5	0,456	1,110	0,770
24,7	0,576	0,234	0,165
76,1	0,646	0,133	0,094
16,9	0,648	0,083	0,058

Se hizo un seguimiento de la biodegradación del efluente mediante un fraccionamiento del mismo, a través de un sistema de UF. La Figura 4 muestra los

resultados de ultrafiltración del influente y el efluente. Mediante las membranas usadas, las muestras de influente/efluente se dividen en las siguientes fracciones: $PM > 10.000$, $10.000 < PM < 1.000$ y $PM < 1.000$ Da; determinándose, además la DQO de cada fracción. El contenido de DQO muestra que ésta fue reducida en la fracción de PM mayor de 10.000 Da después de ser tratada cuando se compara con el influente. La DQO de las fracciones entre $1.000 < PM < 10.000$ Da y $PM < 1.000$ Da incremento de un 3% y 14%, respectivamente. Sin embargo, el análisis de UF indica que el tratamiento aeróbico no tiene la capacidad de biodegradar en forma significativa compuestos con $PM > 10.000$ Da, cuando la mayoría de ellos son proteínas. Este tipo de compuestos no son capaces de penetrar en la membrana celular; o bien, las enzimas hidrolíticas extracelulares no son eficaces para dividir estos compuestos de elevado peso molecular a otros de menor tamaño. Por esta razón, Klinkow et al. (1998) indica que al menos, no existe una contribución tóxica de estos compuestos a la célula.

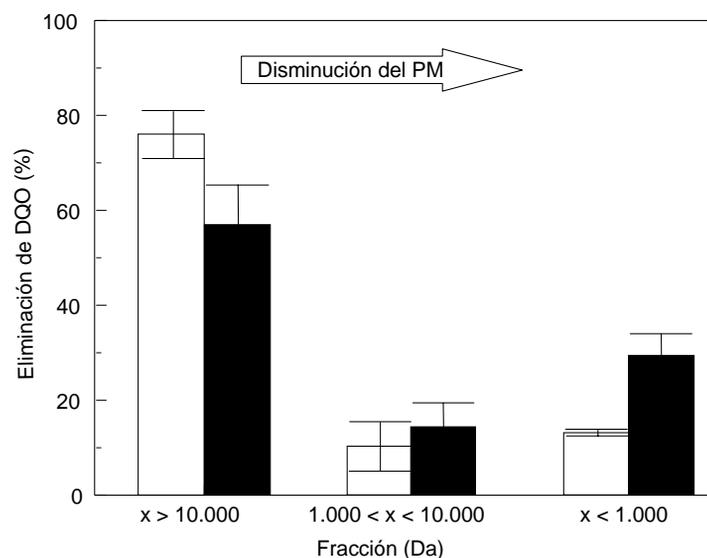


Figura 4: Ultrafiltración del influente (□) y el efluente aeróbico (■).

Los bioensayos con *D. magna* y *D. pulex* indican que el tratamiento aeróbico de efluentes de pelambre puede eliminar sólo parcialmente la toxicidad de los compuestos (reducción de la toxicidad en el rango entre 24 – 31%). La reducción de la toxicidad del efluente puede deberse parcialmente a la materia orgánica contenida en el influente y oxidada, como fue explicado por Cooman et al. (2003). En la Figura 5 puede verse que, tanto *D. magna* como *D. pulex* respondieron del mismo modo: los valores de 24h LC_{50} para el efluente aeróbico para ambas especies fue entre 60 y 73%; observándose resultados similares para tiempos de exposición de 48h (60–

75%). Estudios previos realizados por Cooman et al. (2003), usando un test de evaluación específica (TIE: toxicity identification evaluation), con el efluente de este estudio, indican que los compuestos inorgánicos tales como amonio (29,8 mg/L) y cloruros (1,9 g/L) son los causantes de la toxicidad en el efluente tratado mediante LA. Resultados similares han sido publicados por Van Sprang and Janssen (1997) que indican en su estudio que el amonio puede ser responsable de la toxicidad a pH mayores de 8,0. Kaiser y Palabrica (1991) encontraron que 2 mg/L de amonio libre podría reducir el 50% de la emisión de la luz de *Photobacterium phosphoreum*. Por otro lado, Klinkow et al. (1998) encontró que la toxicidad de *Vibrio fischeri* disminuye según el tipo de tratamiento de efluente utilizado, por lo que, la fracción de elevado peso molecular de los efluentes de curtiembre puede disminuir la toxicidad en un 40%, mientras que un efluente de la etapa de curtido puede ser no tóxico al ser evaluado con *Vibrio fischeri*, después de un tratamiento anaeróbico-aeróbico. Según Tişler and Zagorc-Konçan (2001), efluentes con sulfuros (0,01 – 0,21 g S²⁻/l) tras un tratamiento aeróbico no dan toxicidad aguda (48h LC₅₀) evaluada por *D. Magna*.

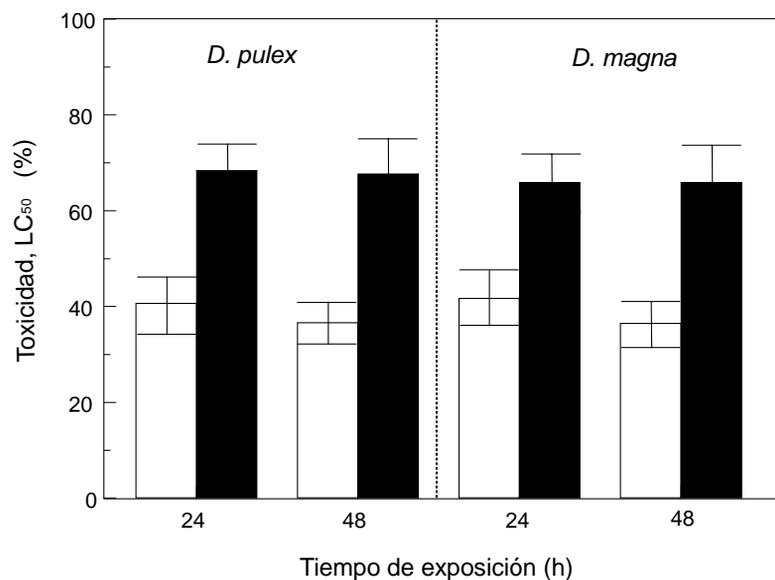


Figura 5: Concentración media letal (LC₅₀) a 24 h y 48 h del influente (□) y efluente aeróbico (■) expuesto a *D. pulex* y *D. magna*.

4. CONCLUSIONES

El sistema de LA presenta la capacidad de eliminar más del 99% de DBO₅ contenida en un efluente diluido a bajas VCOs (< 2 gDQO/L·d y F/M entre 0,08-0,15). Mientras que la eliminación de DQO fue de un 80%, el TRH fue cercano a 1 d.

La evaluación de la biomasa a través del coeficiente de utilización de oxígeno mostró que el SOUR disminuyó desde 1,11 a 0,083 gO₂/gMLVSS·d, mientras que el coeficiente de oxígeno endógeno disminuyó de 0,77 a 0,058 d⁻¹. La reducción en la actividad de la biomasa puede ser atribuible al contenido de compuestos inorgánicos (amonio y cloruro) contenidos en el efluente de pelambre, sin embargo, estos no afectan a la eficacia del proceso.

Los bioensayos con *D. magna* y *D. pulex* muestran que la toxicidad del efluente aeróbico tratado puede ser solo parcialmente eliminada, siendo el rango de la reducción de toxicidad fue 24 – 31%. La toxicidad remanente detectada por *D. magna* y *D. pulex* es probablemente debida al contenido de amonio y cloruros.

Por otra parte, la fracción de DQO recalcitrante al tratamiento aeróbico se debe principalmente a la fracción sobre 10.000 Da. El análisis de UF indica que la fracción de efluente de pelambre bajo un PM de 10.000 Da es solo parcialmente degradada por el sistema de LA.

REFERENCIAS

- Ahn DH, Chung YC, Yoo YJ, Pak DW, Cheng W (1996) Improved treatment of tannery waste-water using *Zoogloea ramigera* and its extracellular polymer in an activated sludge process. *Biotechnol. Letters* 18: 917-22.
- APHA-AWWA-WPCF (1995) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 16th Ed. Washington
- Bornhardt C, Vidal G, Torres M (2000) Reducción del impacto ambiental generado por efluentes de la industria de curtiembre (Reduction of environmental impact arising from tannery industry effluents). XXVII Congreso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 3-8 November, Porto Alegre-Brasil
- Carucci A, Chiavola A, Majone M, Rolle E (1999) Treatment of tannery wastewater in a sequencing batch reactor. *Wat Sci Technol* 40:253-259
- Cooman K, Gajardo M, Nieto J, Bornhardt C, Vidal G (2003) Tannery wastewater characterization and toxicity effects on *Daphnia spp.* *Environ Toxicol* 17:45–51
- Eckenfelder W, Musterman JL (1995) Activated sludge treatment of industrial wastewater, Technomic Publishing Co., INC., Pennsylvania
- Finney DJ (1971) Probit analysis, 3rd ed. Cambridge University Press, Cambridge
- Jochimsen J, Schenk H, Jekel M, Hegemann W (1997) Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater. *Wat. Sci Technol* 36:209-216

Jochimsen JC, Jekel MR (1997) Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Wat Sci Technol* 35:337-345

Kaiser KLE, Palabrica VS (1991) *Photobacterium phosphoreum* toxicity data index. *Water Poll Res J Canada* 26:361-431

Klinkow N, Oleksy-Frenzel J, Jeckel M (1998) Toxicity-directed fractionation of organic compounds in tannery wastewater with regard to their molecular weight and polarity. *Water Res* 32:2583-2592

Menéndez C, Díaz M (1998) Tratamiento de aguas residuales de curtiembre, *Tecnología del agua* 183:27-32

Nandy T, Kaul SN, Daryapurkar RA. (1993) Aerobic bio-oxidation of post-anaerobic tannery effluents. *Int J Environ Stud* 43:7-19

Orhon D, Sözen S, Ubay-Çokgör E, Genceli E (1998) The effect of chemical settling on the kinetic and design of activated sludge for tannery wastewaters. *Wat Sci Technol* 38:355-362

Roš M, Gantar A (1998) Possibilities of reduction of recipient loading of tannery wastewater in Slovenia. *Wat Sci Technol* 37:145-152

Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ (2000) Sedimentation of tannery wastewater. *Water Res* 34:2171-2176

Tišler T, Zagorc-Končan J (2001) Toxicity potential of substances in the tannery wastewater. 11th Annual Meeting of SETAC Europe, Madrid, Spain

USEPA (1993) Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms. EPA-600/4-90-027F. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH

van Sprang PA, Janssen CR (1997) Identification and confirmation of ammonia toxicity in contaminated sediments using a modified toxicity identification evaluation approach. *Environ Toxicol Chem* 16:2501-2507

Vidal G, Videla S, Diez MC (2001) Molecular weight distribution of *Pinus radiata* kraft mill wastewater treated by anaerobic digestion. *Biores Technol* 77:183-191

Vidal G, Nieto J, Mansilla HD, Bornhardt C (2004) Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Water Sci Technol* 49:287-292

Wanner J, Kucman K, Grau P (1998) Activated sludge process combined with biofilm cultivation. *Water Res* 22:207-215

TRATAMIENTO ANAEROBIO DE EFLUENTES DE CURTIDURÍAS

Anuska Mosquera-Corral, José Luis Campos y Ramón Méndez

Departamento de Ingeniería Química
 Escuela Técnica Superior de Ingeniería
 c/ Lope Gómez de Marzoa s/n. E-15782, Santiago de Compostela

1. TRATAMIENTO BIOLÓGICO ANAEROBIO

La tecnología de digestión anaerobia se ha desarrollado espectacularmente en los últimos años para el tratamiento de aguas con alta carga orgánica. Existe ya un número importante de digestores para la depuración de aguas residuales de curtidurías en instalaciones industriales. En este capítulo se hace una breve revisión de la aplicación de esta tecnología.

1.1. Procesos biológicos involucrados

Eliminación de la materia orgánica.- Dada la complejidad de los efluentes de estas instalaciones, los procesos biológicos implicados durante el tratamiento anaerobio pueden ser muy complejas pudiendo existir procesos sinérgicos, antagónicos o de toxicidad que condicionan el rendimiento de los reactores. Se hace aquí una breve revisión de los procesos biológicos implicados y sus posibles interacciones.

La digestión anaerobia de materia orgánica involucra a un gran espectro de bacterias que se pueden dividir en los siguientes grupos principales (Figura 1):

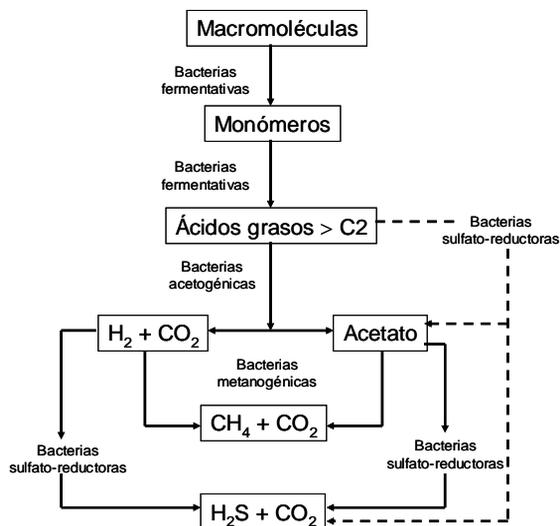


Figura 1: Principales vías metabólicas y poblaciones bacterianas de la digestión anaerobia de aguas de curtidurías.

i) El primer grupo comprende las bacterias fermentativas que llevan a cabo el proceso de hidrólisis, mediante la acción de enzimas capaces de hidrolizar la materia polimérica (proteínas, grasa y carbohidratos) en unidades menores (monómeros).

ii) Las bacterias fermentativas acidogénicas llevan a cabo el proceso de degradación de los monómeros, generando ácidos grasos volátiles (AGV) y algo de dióxido de carbono e hidrógeno.

iii) Las bacterias acetogénicas constituyen el tercer grupo y son las responsables de la ruptura de los productos de la acidificación a acetato. Además, durante este proceso, se producen también hidrógeno y CO_2 en el caso de compuestos con un número impar de átomos de carbono.

iv) El cuarto grupo está formado por las bacteria metanogénicas que convierten el acetato (metanogénicas acetoclastas) o el dióxido de carbono e hidrógeno (metanogénicas hidrogenofílicas) en metano.

Otros posibles sustratos metanogénicos como formaldehído, metanol y CO son de menor importancia en la mayoría de los procesos de digestión anaerobia.

Además de estos cuatro principales grupos, las bacterias acetogénicas consumidoras de hidrógeno están siempre presentes en pequeños porcentajes en los digestores anaerobios. Éstas producen acetato a partir de dióxido de carbono e hidrógeno y, por lo tanto, compiten por el hidrógeno con las bacterias metanogénicas.

Reducción de sulfato

En estos sistemas el sulfato es convertido a sulfuro por las bacterias sulfato-reductoras. Este proceso ocurre bajo estrictas condiciones anaerobias, siendo usado el sulfato como aceptor de electrones mientras que como donador de electrones las bacterias son capaces de emplear varios productos intermedios del proceso de digestión anaerobia (Figura 1). Además de los sustratos directos de las metanogénicas (H_2 , formiato, acetato y metanol), estos microorganismos también pueden usar lactato, formiato, succinato, etanol y ácidos grasos, entre otros.

Las bacterias sulfato-reductoras pueden dividirse de manera general en dos grupos, en función de los sustratos consumidos y los productos de su actividad metabólica (Widdel, 1988):

i) Aquellas que oxidan sus sustratos de manera incompleta, produciendo ácido acético como producto final. Estas competirán por el sustrato con las bacterias acetogénicas.

ii) Aquellas que oxidan sus sustratos completamente hasta CO_2 .

Además, en ausencia de sulfato pueden utilizar vías fermentativas o acetogénicas para obtener energía (Visser, 1995). Pueden incluso establecer una relación sintrófica con bacterias metanogénicas hidrogenofílicas, al utilizar la vía acetogénica.

Reducción de cromo

En los efluentes de curtidurías el cromo puede estar como cromo hexavalente Cr^{6+} o cromo trivalente Cr^{3+} , siendo el Cr^{3+} más estable y 1000 veces menos tóxico que el Cr^{6+} (Beszedits, 1988). Por lo tanto, llevar a cabo la reducción biológica de Cr^{6+} a Cr^{3+} disminuiría la toxicidad de los efluentes y permitiría una posterior precipitación en forma de hidróxido. En condiciones anaerobias, los microorganismos pueden realizar este proceso usando como donador de electrones tanto H_2 (Lovley y Phillips, 1994) como materia orgánica (Chirwa y Wang, 2000). Recientemente, se ha descubierto que las bacterias sulfato reductoras tienen también la habilidad de reducir el Cr^{6+} usando materia orgánica (Cheung y Gu, 2003; Smith y Gadd, 2000).

1.2. Efectos tóxicos*Cromo*

Lin y Chen (1999) estudiaron el efecto del cromo sobre las distintas etapas de la digestión anaerobia. Estos autores determinaron que la concentración que causaba una inhibición del 50% en la producción de metano era de 200-250 mg/l de cromo mientras que la concentración que causa el mismo efecto en la degradación de los distintos ácidos grasos (acético, propiónico y butírico) era de 30-150 mg/l. Los microorganismos acidogénicos son, por tanto, más sensibles a este metal que los metanogénicos. Yu y Fang (2001) observaron que 5 mg/l de cromo reducía la velocidad de las distintas etapas, viéndose afectada más severamente la acidogénesis.

Song *et al.* (1998) observaron que las bacterias sulfato reductoras sufren una inhibición mixta por parte del Cr^{6+} , pero el grado de inhibición es de sólo el 15% a 130 mg/l de Cr^{6+} . Sin embargo, Smith y Gadd (2000) encontraron una inhibición total de la reducción de sulfato a 26 mg/l de Cr^{6+} .

El Cr^{6+} también es tóxico para el proceso de reducción a Cr^{3+} . Chirwa y Wang (2000) señalan que este efecto comienza a partir de 20 mg/l pero este umbral puede situarse en 400-800 mg/l para microorganismos aislados de sistemas anaerobios que tratan aguas de curtiduría (Srinath *et al.*, 2001).

Sulfuro

La reducción biológica del sulfato en la unidad anaerobia producirá sulfuro que se sumará al contenido en las propias aguas residuales de curtiduría si no ha sido eliminado previamente. Este compuesto es altamente tóxico para los microorganismos y está presente en el medio en diversas formas (Ecuaciones 1 y 2):



Se considera que la toxicidad del sulfuro depende del pH debido a que sólo la forma neutra no disociada (H_2S) puede pasar a través de la membrana celular, por lo que existe una relación directa entre la concentración de H_2S y la inhibición observada. Sin embargo, en algunos trabajos se indica que la inhibición se correlaciona mejor con la concentración total de sulfuro (Visser, 1995) o, incluso, que ambos H_2S y el sulfuro total inhiban siendo más tóxico el primero (O'Flaherty *et al.*, 1998).

El sulfuro es tóxico para todos los grupos bacterianos involucrados en la metanogénesis. Koster *et al.* (1986) encontraron que la metanogénesis acetoclática era inhibida a 250 mg H_2S/l mientras que Oleszkiewicz *et al.* (1989) observaron que la conversión del propionato era la etapa más afectada por este compuesto. Los niveles de inhibición dados por diferentes autores (McCartney y Oleszkiewicz, 1993; Kroiss y Plahl-Wabnegg, 1983; Visser, 1995) para la inhibición de las bacterias productoras de metano son bastante variados y dependen del estado de agregación de la biomasa y de la variedad de poblaciones bacterianas presentes. En el caso de lodos granulares se requieren mayores concentraciones de sulfuro para la inhibición comparado con los lodos floculentos debido a los gradientes de difusión para el sulfuro. Por otra parte, Visser (1995) encontró que las bacterias productoras de metano contenidas en lodos anaerobios eran menos sensibles al sulfuro que en cultivos puros.

Hay pocos datos disponibles acerca del efecto del sulfuro sobre las bacterias sulfato reductoras, siendo dispares las concentraciones de H_2S encontradas como inhibitorias: de 50 mg/l (Stucki *et al.*, 1993) a 547 mg/l (Reis *et al.*, 1992). O'Flaherty *et al.* (1998) estudiaron dicho efecto sobre distintas poblaciones de sulfato reductoras, encontrando que las bacterias que usaban propionato eran las más sensibles. Esto explicaría el hecho de que generalmente la degradación de propionato es la etapa limitante durante el tratamiento anaerobio de aguas residuales que contienen sulfato.

Amonio

El amonio libre (NH_3), cuya concentración depende del pH de operación, causa inhibición de la digestión anaerobia sólo a concentraciones superiores a 0,65 g NH_3/l (Angelidaki y Ahring, 1993), pudiendo mantenerse la estabilidad del proceso en presencia de hasta 1,2 g NH_3/l durante sobrecargas puntuales (Guerrero *et al.*, 1997). Dado que la concentración de NH_3 esperada en las aguas de curtiduría es inferior a las referenciadas, no se espera que ocurran efectos inhibitorios importantes durante el tratamiento anaerobio. Conclusiones similares pueden extraerse para el efecto del amonio libre sobre el proceso de reducción de sulfato (Omil *et al.*, 1995)

Sales

La presencia de altas concentraciones de sales no debe afectar excesivamente a la digestión anaerobia que ya ha sido empleada con éxito para tratar efluentes muy salinos procedentes de conserveras (Omil *et al.*, 1995; Guerrero *et al.*, 1997; Mosquera-Corral *et al.*, 2001). Además, Lefebvre *et al.* (2006) logró operar un reactor

anaerobio, que trataba aguas residuales de curtidurías, con una eficacia de eliminación del 78% de la DQO en presencia de hasta 71g/l de sales.

Los resultados citados en la bibliografía acerca del efecto de las sales sobre las bacterias sulfato-reductoras muestran que éste va a depender del tipo de cepa que se encuentre presente. En el caso de cultivos de *Desulfobacter halotolerans* se ha logrado altas velocidades de reducción a salinidades de 50 g/l de NaCl usando etanol y acetato como donadores de electrones (Vallero *et al.*, 2005). Contrariamente, Vallero *et al.* (2003) observó un descenso del 31% de la producción de sulfuro a tan sólo 2,5 g/l de NaCl.

Materia orgánica

Los taninos naturales empleados son tóxicos para los microorganismos dado que son capaces de formar puentes de hidrógeno con las proteínas bacterianas y, por tanto, desactivarlas (Vijayaraghavan y Ramanujam, 1999). Los niveles encontrados como tóxicos difieren según los autores. Gupta y Haslam (1989) observaron una fuerte inhibición de las bacterias metanogénicas a 0,3-2 g/l, mientras que Vijayaraghavan y Murthy (1997) encontraron que concentraciones de taninos superiores a 914 mg/l causaban un descenso del porcentaje de DQO y taninos eliminados y de la producción de biogás. López-Fiuza *et al.* (2003) operaron reactores anaerobios en presencia de 100 a 1000 mg/l de taninos naturales (quebracho, mimosa y castaño), observando que la eficacia de eliminación de DQO no sería prácticamente afectada salvo cuando se operaba con concentraciones de 1000 mg/l de mimosa. También estudiaron la degradación de estos compuestos, determinando que para los taninos hidrolizables (castaño) se producía una degradación del 60% pero en el caso de los taninos condensados (mimosa y quebracho) este porcentaje era de sólo el 20%.

2. TECNOLOGÍAS DISPONIBLES

Los reactores anaerobios de primera generación utilizaban biomasa en suspensión y no tenían sistemas para su retención por lo que, debido al lento crecimiento de los microorganismos anaerobios, era obligado operar a altos tiempos de residencia hidráulico. Con el fin de mejorar su capacidad se incorporaron en una primera fase decantadores externos para poder recircular la biomasa al digester dando lugar a los llamados Sistemas de Contacto que presentan problemas de operación cuando los lodos generados tienen mala sedimentabilidad.

Este problema ha sido superado con los denominados reactores de segunda generación, en los que la biomasa es inmovilizada permitiendo operar con altas concentraciones de la misma y tratar elevadas velocidades de carga orgánica. Entre estos reactores los más destacados son los siguientes:

2.1. Filtro anaerobio

En estos reactores los microorganismos se fijan a soportes (carbón activo, PVC, anillos cerámicos...). El reactor consta de la estructura del soporte, de un sistema de distribución de influente, vaciado y en muchos casos un sistema de recirculación (Figura 2). Sus principales ventajas son su simplicidad de construcción, la no necesidad de agitación mecánica y la estabilidad frente a sobrecargas o entradas de tóxicos mientras que su principal limitación es su relativo gran volumen comparado con otros procesos debido al uso de soportes con baja superficie específica. Otro problema asociado a este tipo de reactores son las oclusiones debido a un crecimiento no uniforme de la biopelícula y la aparición esporádica en el efluente de altas concentraciones de sólidos en suspensión. Algunas medidas para evitar este problema son la recirculación de efluente o del biogás o la mejora del sistema de distribución de alimentación con el fin de aumentar las fuerzas de cizalla sobre la biopelícula y, así, controlar su espesor.

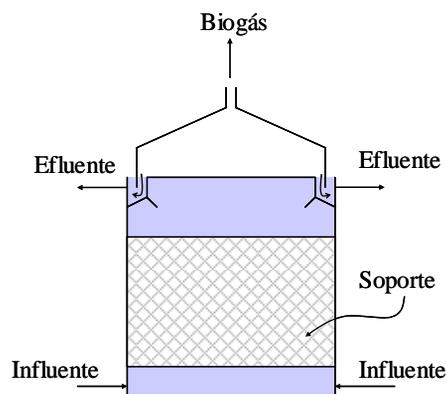


Figura 2: Esquema de un filtro anaerobio.

2.2. Reactor anaerobio de lecho fluidizado

En el reactor anaerobio de lecho fluidizado se utiliza un soporte, constituido por pequeñas partículas sobre las que se adhieren los microorganismos que se mantiene en suspensión aplicando altas velocidades ascensionales, alcanzadas normalmente recirculando el efluente (Figura 3). El espesor de la biopelícula se controla por el tamaño y densidad del soporte usado, en combinación con la velocidad ascensional a la que se opere.

Esta tecnología es más efectiva que el filtro anaerobio debido a que mejora el contacto entre microorganismos y sustrato y a que presenta menos problemas de oclusión. Por otra parte, el empleo de soportes con mayor superficie específica permite la retención de una concentración mayor de biomasa lo que se traduce en una

mayor capacidad de tratamiento o en un menor volumen requerido. Sin embargo es obligado el uso de la recirculación de efluente para mantener expandido el lecho.

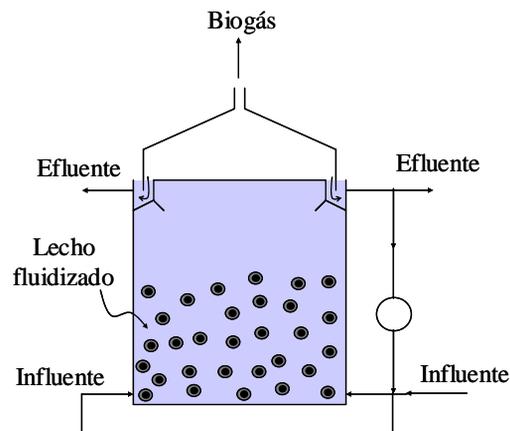


Figura 3: Esquema de un reactor anaerobio de lecho fluidizado.

2.3. Reactor de flujo ascendente a través de un lecho de lodos (UASB)

El reactor UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) es actualmente la tecnología de digestión anaerobia más usada. Se basa en la formación de un lecho de lodos granulares con buenas propiedades de sedimentación que permiten su permanencia en el reactor. Dicha formación es promovida manteniendo un determinado flujo ascendente en el sistema.

La mayor ventaja que presenta son los bajos costes de inversión, comparados con otros sistemas anerobios, debido a que la separación biomasa-líquido-gas se lleva a cabo en el propio reactor y a que no se requiere de soportes para la biomasa. Los principales problemas operativos que presentan son los largos períodos de puesta en marcha, la necesidad de suficiente inóculo de lodo granular para un arranque más rápido y un significativo lavado de lodo durante la fase inicial del proceso, aunque una vez maduros, resultan ser sistemas muy fiables.

Un reactor UASB consta esencialmente de un separador sólido-líquido-gas (para retener el lodo anaerobio en la unidad), un sistema de distribución del influente y un sistema de descarga del efluente (Figura 4). Un diseño adecuado del sistema de distribución del influente es clave para promover un buen contacto entre el lodo y el agua residual y evitar zonas muertas en el digester que disminuyan su eficacia.

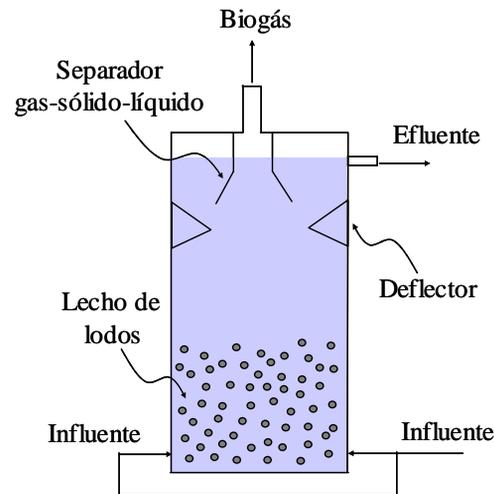


Figura 4: Esquema de un reactor de flujo ascendente a través de un lecho de lodos.

2.4. Reactor de lecho de lodo granular expandido (EGSB)

El reactor EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) nace de una serie de modificaciones realizadas a los reactores UASB, con el fin de mejorar el contacto entre el agua residual y la biomasa (Figura 5). Para ello se utilizan velocidades ascensionales de 4 a 10 m/h, a diferencia del reactor UASB, en el cual no se suele superar el valor de 1 m/h. De esta forma, en el caso del EGSB se obtiene un lecho expandido agitado, mientras que en el UASB se cuenta con un lecho principalmente estático.

La mayor velocidad ascensional de estos reactores se consigue mediante una fuerte recirculación, junto con una relación altura/diámetro más elevada que en los reactores UASB. Por lo general, los reactores EGSB industriales poseen alturas de entre 7 y 14 m (Zoutberg y de Been, 1997), lo que se traduce en menores requerimientos de espacio. La operación con elevadas relaciones de recirculación permite que estos sistemas sean adecuados para tratar compuestos inhibitorios, pero biodegradables, dado que se produce un efecto dilutorio a la entrada del reactor de manera que las concentraciones de los compuestos tóxicos sean lo suficientemente bajas para que no causen problemas a la biomasa.

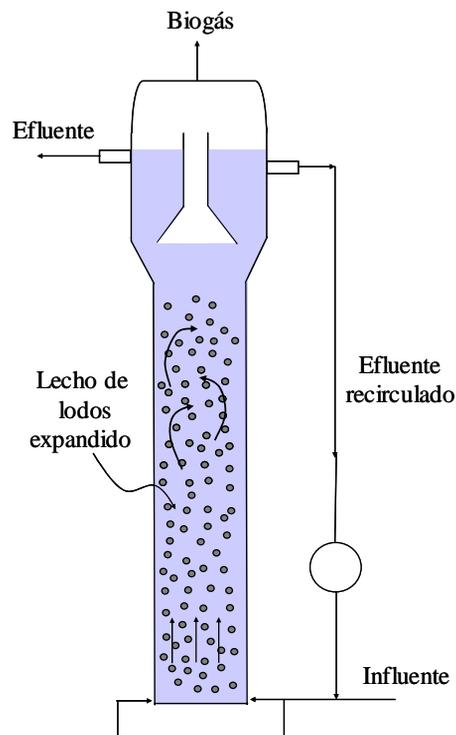


Figura 5: Esquema de un reactor de lecho de lodo granular expandido.

3. COMPARATIVA ENTRE SISTEMAS ANAEROBIOS Y AEROBIOS

Para el tratamiento de aguas residuales se puede optar tanto por un sistema aerobio como por uno anaerobio. A continuación se analizan diversos factores que pueden ayudar a decidir en la elección de una u otra alternativa:

Calidad del efluente.- Los productos finales de la degradación aerobia de la materia orgánica son CO_2 y H_2O , mientras que el amonio se puede eliminar en forma de N_2 si se combinan la etapa aerobia con una anóxica. En caso de entrada de S^{2-} a la etapa aerobia este se oxidará a sulfato. Durante la digestión aerobia la materia orgánica se produce biogás (CH_4 y CO_2) que se puede usar como fuente de energía, aunque la presencia de H_2S , producido durante la reducción del sulfato, puede hacer que el biogás requiera de un pretratamiento antes de su aprovechamiento. En el proceso anaerobio, además de H_2S (posibles problemas de toxicidad y malos olores) se va a generar amonio debido sobre todo a la degradación de las proteínas animales presentes, por lo que frecuentemente el efluente de los digestores anaerobios no cumple los parámetros de vertido siendo necesario un post-tratamiento aerobio. El uso de sistemas aerobios y anaerobios es controvertido: Lefebvre *et al.* (2006) encontró que en tratamiento de aguas de curtidurías con un sistema aerobio se conseguía una

eliminación del 95% de la DQO mientras con uno anaerobio se alcanzaba sólo el 71%.

Estabilidad del sistema.- Durante la degradación aerobia de la materia orgánica, el crecimiento de los microorganismos aerobios es más rápido. Esto incide positivamente en un menor tiempo necesario para la puesta en marcha de los sistemas o en la recuperación de la eficacia en caso de sobrecargas, entrada de tóxicos, etc., pero muy negativamente en la producción de fangos. Por otra parte, las distintas etapas de la digestión anaerobia se llevan a cabo por bacterias que necesitan condiciones ambientales contrarias por lo que se requiere un control estricto de determinados parámetros de operación (pH, temperatura, alcalinidad). Esto hace que el tratamiento anaerobio sea más sensible a cambios ambientales.

Economía del proceso.- El proceso aerobio va a presentar como desventajas una gran demanda energética debido a la necesidad de aporte de oxígeno y, dada la alta productividad de la biomasa aerobia, un mayor gasto en la gestión de los lodos generados. Además, pueden operar en un margen amplio de temperaturas mientras que los reactores anerobios necesitan de un sistema de calefacción si la temperatura anual no está por encima de los 20°C. Globalmente, sin embargo, los procesos anaerobios son claramente más rentables debido a la obtención de energía calorífica y/o eléctrica por la combustión del biogás y a la sensiblemente menor generación de lodos.

Tare *et al.* (2003) analizaron la operación de una planta aerobia y otra anaerobia a escala industrial que trataban efluentes de industrias de curtidos en la India. En el caso del sistema anaerobio el efluente industrial era diluido 1:3 con agua residual urbana para disminuir los efectos nocivos de la formación de sulfuro, lo que hacía que tanto los costes de construcción como de operación y los requerimientos de terreno fuesen ligeramente mayores que los del sistema aerobio.

4. ESTRATEGIAS PARA EL TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS CON SULFATO

La presencia de sulfato durante la digestión anaerobia es negativa dado que: i) se producirán concentraciones de H₂S que pueden ser inhibitorias para el proceso, ii) parte del H₂S producido pasará a fase gas por lo que el biogás necesitará un manejo adecuado para evitar problemas de olores y corrosión y, iii) dado que parte de la materia orgánica se consume en la reducción de sulfato se producirá menor cantidad de metano.

Para controlar la toxicidad del H₂S se han propuesto diversas medidas:

Dilución del influente.- La dilución del efluente puede efectuarse mediante la mezcla con aguas residuales que no contengan sulfato (Figura 6A), o mediante la recirculación del efluente si a este se le ha realizado un proceso de eliminación de sulfuro (Figura 6B).

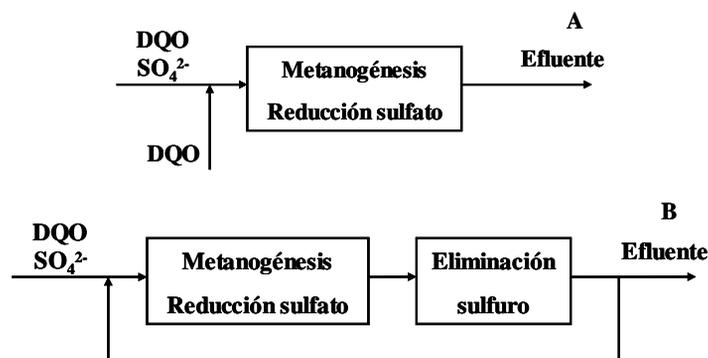


Figura 6: Alternativas para el control de la toxicidad del H₂S: dilución del influente.

Control del pH y la temperatura.- Estos dos parámetros afectan al equilibrio ácido-base del sulfuro, por lo que influyen sobre la concentración de la forma no disociada. Se logra una disminución de la concentración del H₂S tanto aumentando el pH del digestor como la temperatura, aunque esta tiene un menor efecto sobre el equilibrio.

Precipitación del sulfuro en el interior del reactor.- La adición de sales de hierro en el influente genera la precipitación de FeS que es insoluble y no presenta efectos tóxicos sobre las bacterias. El uso prolongado de esta alternativa causa la acumulación de inertes en el sistema por lo que deberá utilizarse una tecnología, que permita una fácil purga periódica de fangos.

Desorción del H₂S.- Aumentando el nivel de agitación en el interior del reactor se logrará un aumento del coeficiente global de transferencia de materia con lo que se favorece el paso del H₂S de la fase líquida a la gaseosa. Para promover este proceso es interesante el uso de unidades tipo lecho fluidizado o EGSB, dado sus altos niveles de agitación, o la recirculación del biogás previa eliminación del H₂S (Figura 7).

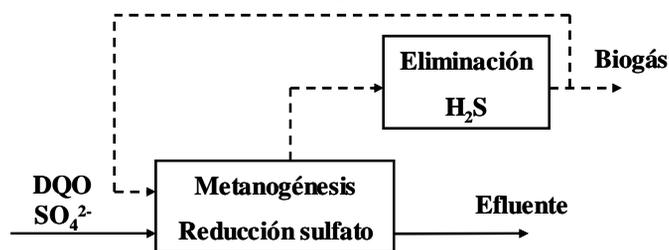


Figura 7: Alternativas para el control de la toxicidad del H₂S: Recirculación del biogás pretratado.

Operación en dos etapas.- En una primera etapa acidogénica se llevaría a cabo la reducción de sulfato mientras que en la segunda se realizaría la metanogénesis (Figura

8). Entre las etapas debería disponerse un sistema que eliminara el sulfuro formado, evitando la inhibición de la metanogénesis.

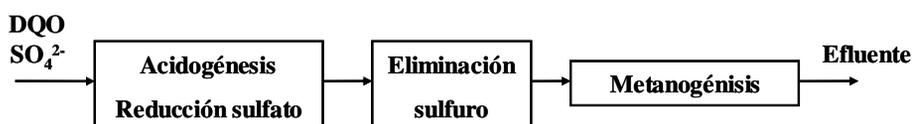


Figura 8: Alternativas para el control de la toxicidad del H₂S: operación en dos etapas.

Otro método para evitar los problemas de la generación de sulfuros es favorecer el desarrollo de las bacterias metanogénicas frente a las reductoras de sulfato. Esto se puede conseguir manipulando la relación de dichas poblaciones en el inóculo, debido a sus similares características cinéticas, o, también añadiendo algún compuesto que sea inhibidor selectivo de las reductoras de sulfato como elementos de transición (Clancy *et al.*, 1992) o antibióticos (Tanimoto *et al.*, 1989). Sin embargo, ninguna de estas opciones es adecuada para ser llevada a la práctica a nivel industrial.

Generalmente, el tratamiento anaerobio se puede llevar a cabo sin problemas para aguas residuales con relaciones DQO/SO₄²⁻ superiores a 10, dado que para estas aguas no se espera que se superen los 150 mg/l de H₂S referenciados como inhibitorios por Rinzema y Lettinga (1988). Sin embargo, se ha logrado tratar aguas con relaciones DQO/SO₄²⁻ de hasta 5 manteniendo estable la metanogénesis (Omil *et al.*, 1995). Estos autores trataron aguas procedentes de industrias conserveras que contenían de 0,6 a 2,7 g/l de sulfato, usando el pH como parámetro de control para mantener el nivel de H₂S en valores inferiores a los inhibitorios.

Para eliminar el sulfuro contenido en el líquido o en la corriente gaseosa se pueden emplear métodos físico-químicos o biológicos. En el caso de corrientes líquidas, el elevado requerimiento de energía necesario para la desorción o los altos costes de reactivos y gestión de lodos (FeS) constituyen los principales inconvenientes de los métodos físico-químicos para la eliminación de sulfuro. La oxidación biológica usando bacterias sulfuro oxidantes se presenta como un proceso económicamente viable. Si esta reacción se realiza en condiciones limitantes de oxígeno (concentraciones menores a 0,1 mg O₂/l) se obtiene como producto principal azufre elemental (Ecuación 3), mientras que si el sulfuro es el sustrato limitante se obtendrá sulfato como producto final (Ecuación 4).



La formación de S^0 requiere sólo el 25% de oxígeno comparado con la formación de sulfato. Además, el azufre elemental formado tiene carácter hidrofílico y puede ser separado por decantación, pudiendo emplearse como fertilizante o como materia prima para la producción de ácido sulfúrico.

Para llevar a cabo la eliminación biológica del H_2S de corrientes gaseosas se puede acoplar una torre de lavado con un biorreactor para su oxidación a azufre. En la torre de lavado, el gas se pone en contacto con una disolución ligeramente alcalina (pH 8-8,5) en contracorriente. El hidróxido es consumido para absorber H_2S , formándose HS^- , el cual es oxidado en el biorreactor regenerándose el hidróxido (Ecuaciones 5 y 6).



Kleerebezem y Méndez (2002) propusieron el empleo del sulfuro para la eliminación del nitrato durante el post-tratamiento de los efluentes de la digestión anaerobia (Figura 9A) mediante el proceso de desnitrificación autótrofa (Ecuación 7). Esta configuración presenta una serie de ventajas comparada con la tradicional configuración de postdesnitrificación (Figura 9B) como son: i) la eliminación del H_2S del biogás; ii) no se requiere recirculación entre los reactores nitrificante y desnitrificante; iii) la desnitrificación con sulfuro es un proceso autótrofo por lo que la producción de lodos es menor y iv) no se necesita controlar la cantidad de materia orgánica a la salida del digester anaerobio para llevar a cabo la desnitrificación heterótrofa.



5. ASPECTOS OPERACIONALES

El principal problema del tratamiento anaerobio de las aguas residuales de la industria del curtido es la presencia de sulfato y/o sulfuro, por lo que los investigadores han centrado mayoritariamente sus esfuerzos en aplicar estrategias para disminuir sus posibles efectos inhibitorios. Wiegant *et al.* (1999) llevaron a cabo experimentos a escala industrial en un reactor UASB de 5000 m³ que trataba aguas residuales de 176 curtiembres en la India. Para evitar posibles efectos inhibitorios del sulfuro, esta agua (8000 m³/d) se mezcló con una corriente de aguas municipales (14000 m³/d). Con este sistema consiguieron una reducción del 57% de DQO y del 59% de sólidos en suspensión volátiles aunque, debido a que la concentración en el efluente fue de 510±85 mg DQO/l y 200±50 mg SSV/l se necesitó un post-tratamiento.

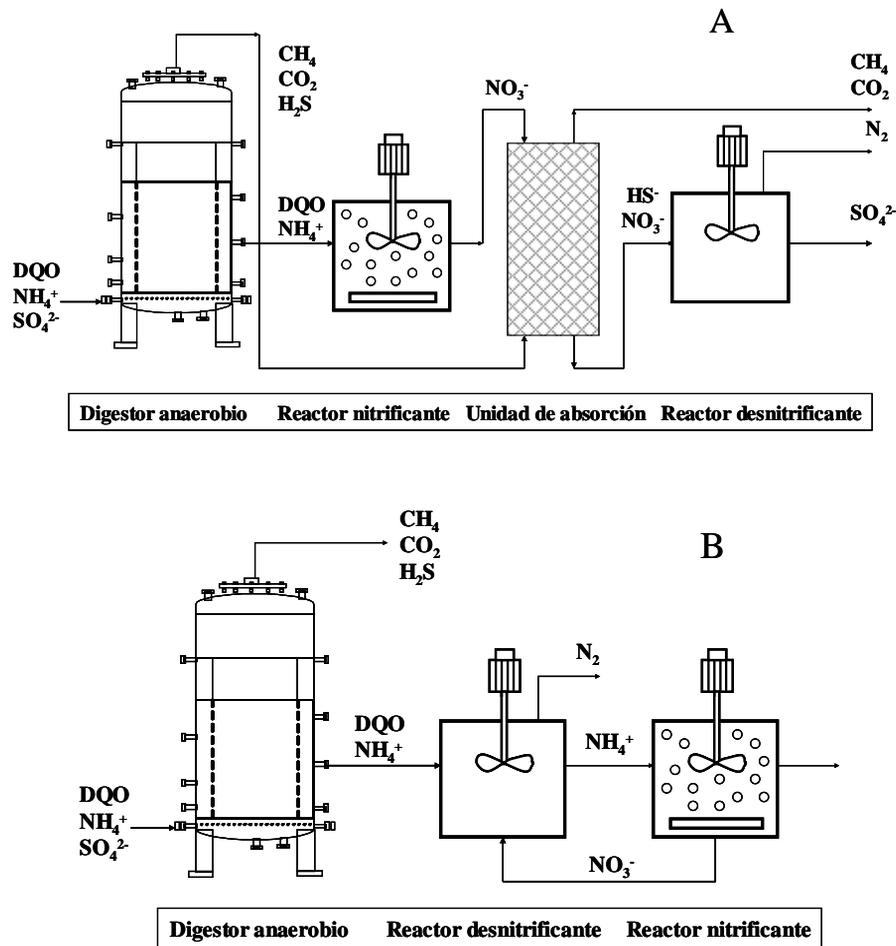


Figura 9: Configuraciones de unidades para el tratamiento de aguas residuales que contengan altas concentraciones de materia orgánica, amonio y sulfato con (A) y sin (B) aprovechamiento del H_2S contenido en el biogás.

Schenk *et al.* (1999) estudiaron varias alternativas para la eliminación de sulfuro en efluentes procedentes de curtidurías. Estos autores plantearon que la oxidación a sulfato no era una opción adecuada dado que éste sería reducido de nuevo a sulfuro en el reactor anaerobio, ni tampoco la oxidación a azufre elemental porque éste se podría acumular en el reactor o causar su oclusión. Consiguieron la eliminación total de sulfuro tanto mediante su precipitación por adición de FeCl_3 como por desorción, pero observaron que las velocidades de producción de biogás aumentaban, respecto a la sobtenida en presencia de sulfuro, un 40% en el caso de la precipitación mientras que este aumento era de un 90%, en el caso de la desorción. Este menor incremento era

debido a que la adición de cloruro férrico causaba la inhibición de los microorganismos debido a la presencia de Cl^- y que, además, el FeS formado dificultaba el transporte de sustrato. Por otra parte, durante el proceso de precipitación también se eliminaba un 26% de la DQO inicial, frente al 4% durante la desorción, la cual no va a estar disponible para las bacterias anaerobias. Durante la operación de filtros anaerobios estos autores obtuvieron un incremento de la eliminación de DQO en torno al 15% cuando se eliminaba el sulfuro vía desorción, y además el biogás producido no contenía H_2S lo que facilita su uso.

Suthanthararajan *et al.* (2004) observaron que si se acoplaba una unidad de recuperación de azufre al reactor UASB se conseguía mejorar la eficacia de eliminación de DQO. Esta unidad de recuperación consistía en una torre de desorción, una columna de absorción, un regenerador, en donde se convertía el sulfuro a azufre elemental, y un separador de azufre.

Shin *et al.* (1996) estudió la competencia entre las bacterias sulfato reductoras y las metanogénicas cuando trataba aguas de curtidurías, observando que la operación a temperaturas más altas y bajos tiempos de residencia hidráulico favorecía a las primeras. La competencia entre ambos grupos bacterianos causaba que las bacterias metanogénicas sufrieran limitación de sustrato en presencia de sulfato lo que debilitaba la estructura de los gránulos.

Sin embargo, también se ha llevado a cabo de forma exitosa el tratamiento directo de aguas procedentes de curtidurías usando distintas tecnologías. Suthanthararajan *et al.* (2006) operaron un reactor UASB de $12,5 \text{ m}^3$ sin necesidad de dilución con aguas residuales urbanas. Las eficacias de eliminación de DQO y sulfato obtenidas fueron del 65 y 80%, respectivamente, con velocidades de carga orgánica de hasta $7 \text{ kg DQO/m}^3\cdot\text{d}$. Resultados similares fueron obtenidos por Routh (2002) usando también un reactor UASB. Song *et al.* (2003) observaron que el filtro anaerobio era una tecnología adecuada para tratar este tipo de aguas residuales debido a su gran capacidad de retener biomasa en forma de biopelícula. Su operación era estable en un amplio rango de velocidades de carga, tiempos de retención hidráulico y temperatura, manteniendo una eficacia de eliminación de DQO del 60-75%. Chen *et al.* (1988) alcanzaron tratar hasta $8 \text{ kg DQO/m}^3\cdot\text{d}$ con una eficacia del 75% con un reactor de lecho fluidizado.

Lefebvre *et al.* (2006; 2005) emplearon tanto un reactor UASB como uno de lecho fluidizado para tratar aguas de curtidurías con altas concentraciones de sal, encontrando que estas altas concentraciones causaban tanto la disgregación de los gránulos como la no adhesión de la biomasa al soporte. A pesar de ello lograron alcanzar eficacias de eliminación de DQO en torno al 74-78% pero las velocidades de carga orgánica tratadas fueron bajas ($0,4\text{-}0,5 \text{ kg DQO/m}^3\cdot\text{d}$) debido a la elevada salinidad del efluente.

6. GUÍA PARA EL DISEÑO DE UNA PLANTA ANAEROBIA

6.1. Estructura del árbol de decisión

La relación DQO/SO_4^{2-} del agua residual es el parámetro que marcará la estrategia del tratamiento anaerobio a seguir. A continuación se presenta una estructura de árbol de decisión basada en los resultados obtenidos por diversos autores (Figura 10).

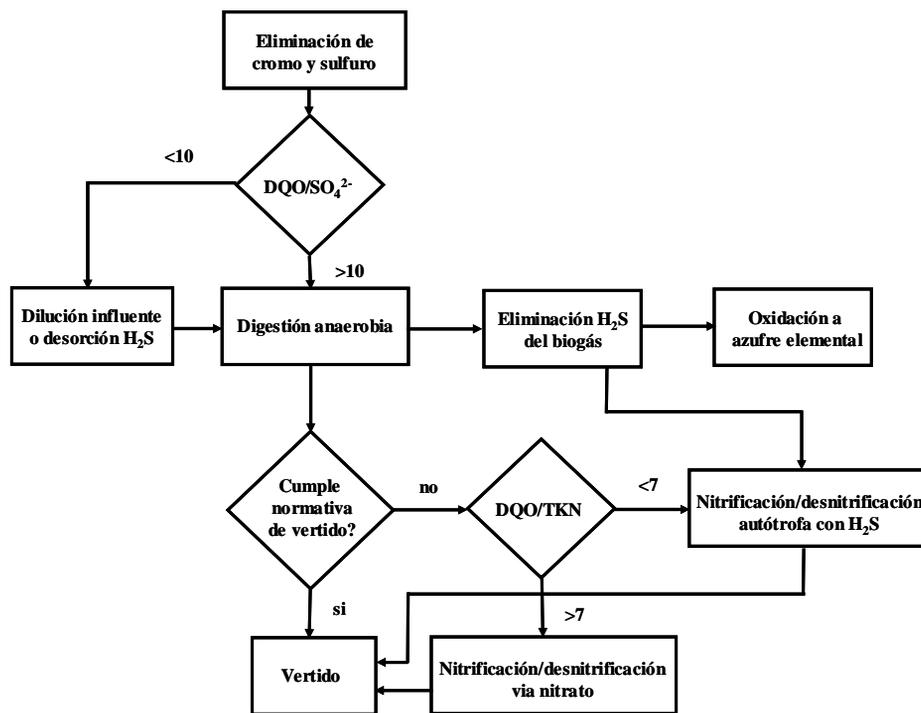


Figura 10: Estructura del árbol de decisión para el tratamiento anaerobio de aguas de curtiduría.

6.2. Recomendaciones

1) Se aconseja la eliminación de cromo y sulfuro previa a la digestión anaerobia para evitar sus efectos tóxicos sobre los microorganismos implicados en la producción de metano. La eliminación de sulfuro mediante su oxidación con aire a sulfato no sería un método adecuado dado que, en condiciones anaerobias, el SO_4^{2-} daría lugar a la formación de sulfuro. Por ello, se recomendaría la precipitación con sales de Fe^{2+} o su oxidación a azufre elemental y su posterior separación de la corriente a tratar.

- 2) La reducción del sulfato durante la digestión anaerobia va a causar, por una parte la presencia de sulfuro en la fase líquida (efectos tóxicos) y por otra parte, la disminución de la cantidad de metano producido así como la necesidad de eliminar el H₂S del biogás antes de su aprovechamiento como fuente de energía. Por lo tanto se deben tomar diferentes medidas en función de la relación DQO/ SO₄²⁻ del agua residual para paliar dichos efectos.
- 3) El efluente del digester anaerobio va a contener concentraciones de amonio, sulfuro y DQO que posiblemente no cumplan la normativa de vertido por lo que se recomienda un post-tratamiento aerobio.
- 4) Para saber si es más adecuado un sistema anaerobio o aerobio para llevar a cabo el tratamiento de aguas residuales de curtidurías se deberá ponderar diversos factores como son las características del efluente a tratar, las especificaciones de vertido, la estabilidad operacional y la economía del proceso.

REFERENCIAS

- Angelidaki I, Arhing BK (1993) Anaerobic thermophilic digestión of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. *Wat Res* 28(3): 727-731.
- Beszedits S (1988) Chromium in the natural and Human Environments, eds JO Nriagu and E Nieboer: 232-263, John Wiley, New York.
- Chen SJ, Li CT, Shieh WK (1988) Anaerobic fluidized bed treatment of a tannery wastewater. *Chem Eng Res Des* 66(6): 518-523.
- Cheung KH, Gu JD (2003) Reduction of chromate (CrO₄²⁻) by an enrichment consortium and an isolate of marine sulfate-reducing bacteria. *Chemosphere* 52(9): 1523-1529.
- Chirwa EN, Wang YT (2000) Simultaneous chromium(VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria. *Wat Res* 34(8): 2376-2384.
- Clancy PB, Venkataraman N, Lynd LR (1992) Biochemical inhibition of sulfate reduction in batch and continuous anaerobic digesters. *Wat Sci Technol* 25(7): 51-60.
- Guerrero L, Omil F, Méndez R, Lema JM (1997) Treatment of saline wastewaters from fish meal factories in an anaerobic filter under extreme ammonia concentrations. *Bioresource Technol* 61(1): 69-78.
- Gupta RK, Haslam E (1989) Vegetable tannin structure and biosynthesis in polyphenol, in cereals and legumes. *Internacional Development Research Centre*, Ottawa, Canadá.

Kleerebezem R, Méndez R (2002) Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification. *Wat Sci Technol* 45(10): 349-356.

Koster IW, Rinzema A, de Vegt AL, Lettinga G (1986) Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at different pH levels. *Wat Res* 20 (12): 1561-1567.

Kroiss H, Plahl-Wabnegg (1983) sulfide toxicity with anaerobic wastewater treatment. In Proceedings of the European Symposium on Anaerobic Wastewater Treatment (AWWT), TNO Corporate Communications Department, The Hague, The Netherlands, 72-80.

Lefebvre O (2005) Application des micro-organismes halophiles au traitement des effluents industriels hypersalines. PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, France.

Lefebvre O, Vasudevan N, Torrijos M, Thanasekaran K, Moletta R (2006) Anaerobic digestion of tannery soak liquor with aerobic post-treatment. *Wat Res* 40(7): 1492-1500.

Lin CY, Chen CC (1999) Effect of heavy metal on the methanogenic UASB granule. *Wat Res* 33(2): 409-416.

López-Fiuza J, Omil F, Méndez R (2003) Anaerobic treatment of natural tannin extracts in UASB reactors. *Wat Sci Technol* 48(6): 157-163.

Lovley DR, Phillips EJP (1994) Reduction of chromate by *Disulfobrevibrio vulgaris* and its c_3 cytochrome. *Appl Environ Microb* 60: 726-728.

McCartney DM, Oleszkiewicz JA (1993) Competition between methanogens and sulfate reducers: effect of COD:sulfate ratio and acclimatization. *Wat Env Res* 65(5): 655-664.

Mosquera-Corral A, Sánchez M, Campos JL, Méndez R, Lema JM (2001) Simultaneous methanogenesis and denitrification of pretreated effluents from a fish canning industry. *Wat Res* 35(2): 411-418.

O'Flaherty V, Mahony T, O'Kennedy R, Colleran E (1998) Effect of pH on growth kinetics and sulfide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulfate-reducing bacteria. *Process Biochem* 33(5): 555-569.

Oleszkiewicz JA, Marstaller T, McCartney DM (1989) Effects of pH on sulfide toxicity to anaerobic processes. *Environ Technol Lett* 10(9): 815-822.

Omil F, Méndez R, Lema JM (1995) Anaerobic treatment of saline wastewaters under high sulphide and ammonia content. *Bioresource Technol* 54(3): 269-278.

- Reis MAM, Almeida JS, Lemos PC, Carrondo MTJ (1992) Effect of hydrogen sulfide on the growth of sulfate reducing bacteria. *Biotechnol Bioeng* 40(5): 593-600.
- Rinzema A, Lettinga G (1988) Anaerobic treatment of sulfate containing wastewater. In *Biotreatment systems* (ed DL Wise), vol II, 65-109, CRC Press Inc., Boca raton, USA.
- Routh T (2000) Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewater by UASB process. *Indian Journal of Environmental Protection* 20(2): 115-123.
- Schenk H, Wiemann M, Hegemann W (1999) Improvement of anaerobic treatment of tannery beamhouse wastewater by an integrated sulphide elimination process. *Wat Sci Technol* 40(1): 245-252.
- Shin HS, Oh SE, Bae BU (1996) Competition between SRB and MPB according to temperature change in the anaerobic treatment of tannery wastes containing high sulfate. *Environ Technol* 17(4): 361-370.
- Smith WL, Gadd GM (2000) reduction and precipitation of chromate by mixed culture sulphate-reducing bacterial biofilms. *J Appl Microbiol* 88(6): 983-991.
- Song YC, Piak BC, Shin HS, La SJ (1998) Influence of electron donor and toxic materials on the activity of sulfate reducing bacteria for the treatment of electroplating wastewater. *Wat Sci Technol* 38(4-5): 187-194.
- Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ (2003) Tannery Wastewater Treatment Using an Upflow Anaerobic Fixed Biofilm Reactor (UAFBR). *Environ Eng Sci* 20(6): 587-599
- Srinath T, Khare S, Ramteke PW (2001) Isolation of hexavalent chromium-reducing Cr-tolerant facultative anaerobes from tannery effluent. *J Gen Appl Microbiol* 47(6): 301-312.
- Suthanthararajan R, Chitra K, Ravindranath E, Umamaheswari B, Rajamani AS, Ramesh T (2004) Anaerobic Treatment of Tannery Wastewater with Sulfide Removal and Recovery of Sulfur from Wastewater and Biogas. *Journal of the American Leather Chemists Association* 99(2): 67-72.
- Suthanthararajan R, Ravindranath E, Ramesh T, Chitra K, Umamaheswari B, Rajamani AS (2006) Evaluation of sludge behavior in upflow anaerobic sludge blanket reactor for tannery wastewater treatment. *Journal of the American Leather Chemists Association* 101(1): 18-22.
- Stucki G, Hanselman KW, Hürzeler A (1993) Biological sulfuric acid transformation: reactor design and process optimization. *Biotechnol Bioeng* 41(3): 303-315.
- Tanimoto Y, Tasaki M, Okamura K, Yamaguchi M, Minami K (1989) Screening growth inhibitors of sulfate-reducing bacteria and their effects on methane fermentation. *J Ferment Bioeng* 68: 353-359.

Tare V, Gupta S, Bose P (2003) Case studies on biological treatment of tannery effluents in India. *J Air Waste Manage Assoc* 53(8): 976-982.

Vallero MVG, Hulshoff Pol LW, Lettinga G, Lens PNL (2003) Effect of NaCl on thermophilic (55°C) methanol degradation in sulfate reducing granular sludge reactors. *Wat Res* 37(10): 2269-2280.

Vallero MVG, Lettinga G, Lens PNL (2005) High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity. *J Membrane Sci* 253(1-2): 217-232.

Vijayaraghavan K, Murthy DVS (1997). Effect of toxic substances in anaerobic treatment of tannery wastewaters. *Bioproc Eng* 16(3): 151-155.

Vijayaraghavan K, Ramanujam TK (1999). Effect of chloride and condensable tannin anaerobic degradation of tannery wastewaters. *Bioproc Eng* 20(6): 499-503.

Visser A (1995) The anaerobic treatment of sulfate-containing wastewater. PhD Thesis, Wageningen Agricultural University, The Netherlands.

Widdel F (1988) Microbiology and ecology of sulfate-and sulfur reducing bacteria. In *Biology of Anerobic Microorganisms* (ed. AJB Zehnder): 469-586, John Wiley and Sons, New York.

Wiegant WM, Kalker TJJ, Sontakke VN, Zwaag RR (1999) Full scale experience with tannery water management: an integrated approach. *Wat Sci Technol* 39(5): 169-175.

Yu HQ, Fang HHP (2001) Inhibition by chromium and cadmium of anaerobic acidogenesis. *Wat Sci Technol* 43(11): 267-274.

Zouberg G, de Been P (1997) The Biobed® EGSB (expanded granular sludge bed) system cobres shortcomings of the upflow anaerobic sludge blanket reactor in the chemical industry. *Wat Sci Technol* 35(10): 183-188.

ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS TÁNICOS CONTENIDOS EN AGUAS DE CURTIEMBRE MEDIANTE DIGESTIÓN ANAEROBIA

Julio López-Fiuza, Francisco Omil y Ramón Méndez

Departamento de Ingeniería Química.

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

C / Lope Gómez de Marzoa s/n. E-15782. Santiago de Compostela.

1. INTRODUCCIÓN

El curtido tradicional de la piel, antes de la utilización de sales de cromo, era el curtido vegetal mediante compuestos tánicos. Los taninos son sustancias de naturaleza polifenólica, peso molecular variable, altamente polares y, por lo tanto solubles en agua, que tienen como característica diferencial la capacidad de unirse a las proteínas formando compuestos que dan consistencia a la piel. (Spencer et al., 1988).

Los taninos de naturaleza hidrolizable son, por lo general, compuestos fácilmente biodegradables debido a que la ruptura de los enlaces de tipo éster que unen las distintas unidades monoméricas se produce de forma sencilla (Fig. 1).

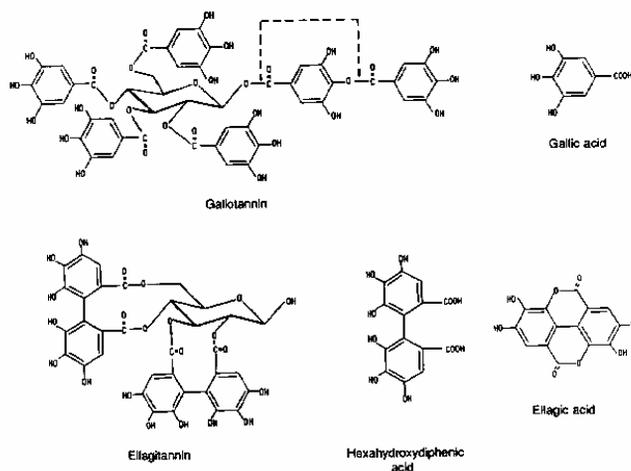


Figura 1: Estructura característica de los taninos de naturaleza hidrolizable.

Los taninos condensados son más resistentes ante el ataque microbiano debido a que las unidades monoméricas se unen mediante fuertes enlaces carbono-carbono para formar distintos polímeros (Fig. 2). A pesar de que los taninos pueden inhibir la actividad microbiana, existen múltiples hongos, bacterias y levaduras que pueden crecer usándolos como única fuente de carbono (Tej et al., 1998).

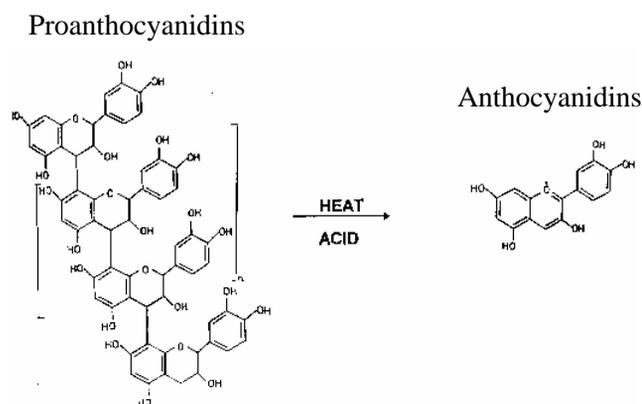


Figura 2: Estructura característica de los taninos de naturaleza condensada.

Los taninos están ampliamente diseminados en el reino vegetal. La Tabla 1 recoge datos de diversas especies vegetales en donde se encuentran cantidades significativas de taninos (Field, 1989).

Dada su naturaleza polar, estas sustancias aparecen disueltas en los efluentes típicos resultantes del procesado de numerosos productos vegetales tales como el enlatado de judías y habas, la fabricación de sidra de manzanas, la producción de vinos en la industria vitivinícola (vinazas), la fabricación de aceite de oliva (alpechines), el descortezado de la madera, etc.

El objetivo de este trabajo es estudiar la degradación anaerobia de extractos tánicos, tanto de naturaleza condensada como hidrolizable, en reactores UASB.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Equipo experimental

Se ha estudiado el tratamiento anaerobio de aguas que contenían extractos tánicos de quebracho, mimosa y castaño en tres reactores (R1, R2 y R3, respectivamente) de tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Cada uno de ellos tiene un volumen útil de 180 mL y sus dimensiones se indican en la Figura 3. El tiempo de residencia hidráulico (TRH) y la velocidad ascensional se mantuvieron en todo momento en 2 días y 0,25 m/h, respectivamente.

Los tres reactores se alimentaron mediante una única bomba multicanal Cole-Parmer, modelo 7553-85, de velocidad variable (1-100 r.p.m.), equipada con un cabezal Cole-Parmer L/S 7519-20. En este cabezal se insertaron tres cartuchos de tipo Masterflex 7519-85, cada uno con una goma Masterflex, Pharmed Tubing, modelo 95700-18, de diámetro interno 0,51 mm.

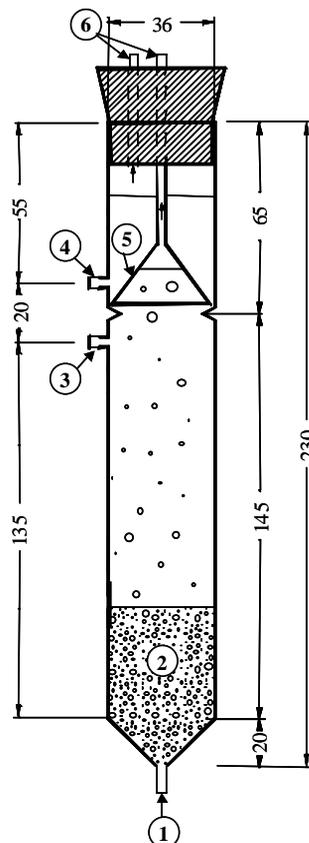
Tabla 1: Fuentes de sustancias tánicas y concentraciones típicas (Field, 1989).

Producto	Concentración	Unidades
Uvas		
- vinos tintos	1,0-5,0	g/L
- vinos blancos	0,2-2,0	g/L
Manzanas		
- sidra de manzanas	3,5	g/L
Habas		
- habas rojas	0,3-1,3	% peso seco
- habas negras	0,6-1,2	% peso seco
- habas blancas	0,3-0,4	% peso seco
Sorgo		
- grano de sorgo	0,2-3,0	% peso seco
Café		
- pulpa de café	1,8-8,6	% peso seco
Aceitunas		
- agua residual de aceite de oliva	2,0-6,0	g/L
Cortezas de árboles		
- corteza de pino	5-20	% peso seco
- corteza de abeto	5-25	% peso seco
- corteza de roble	8-16	% peso seco
- corteza de castaño	8-14	% peso seco

Para la recirculación de cada reactor se utilizó una bomba Cole-Parmer 7553-75, de velocidad variable (6-600 rpm), con cabezales Cole-Parmer 7013-20, en los que se insertaron gomas Masterflex-Pharmed Tubing, modelo 06485-13, de diámetro interno 0,80 mm.

Los reactores se mantuvieron a una temperatura constante de 37 °C, en una jaula termostatazada. La alimentación se mantuvo a 4 °C introducida en una nevera para evitar su degradación fuera del reactor. Los tres reactores (R1, R2 y R3) se operaron con dos estrategias distintas denominadas como Períodos I y II.

Figura 3: Esquema de los reactores UASB (1, entrada de influente + recirculación; 2, biomasa; 3, salida de la recirculación; 4, salida del efluente; 5, separador sólido-líquido-gas; 6, salida del biogás). Medidas expresadas en mm.



2.2 Estrategia de operación

Período I. Aumento de la "carga tánica" operando con cosustrato constante.

Se inocularon 15 g SV/L a cada reactor, con una actividad de 0,40 g COD/g VSS·d. La alimentación estaba formada por glucosa como cosustrato (5 g/L), NaHCO_3 para mantener la capacidad tampón del medio (5 g/L) y macro y micronutrientes según Field *et al.* (1988). Los extractos de quebracho, mimosa y castaño se introdujeron en los reactores R1, R2 y R3 de acuerdo con la secuencia indicada en la Tabla 2.

Durante esta operación se midió periódicamente tanto para la corriente de entrada como para la de salida la concentración de materia orgánica (DQO), absorbancia a 280 nm, alcalinidad intermedia y total, así como la relación entre ambas (AI/AT). Se determinó también la concentración de AGV en el efluente de cada reactor.

Tabla 2: Concentración de extracto tánico en las corrientes de alimentación a los diversos reactores durante el Período I.

Tiempo de operación (d)	Concentración de extracto de		
	Quebracho en R1 (mg/L)	Mimosa en R2 (mg/L)	Castaño en R3 (mg/L)
0-50	0	0	0
50-70	100	100	100
70-95	200	200	200
95-122	400	400	400
122-157	800	800	800
157-178	1000	1000	1000
178-203	1000	0	1000
203-210	1000	400	1000

Período II. Descenso de la carga de cosustrato para una carga tánica constante.

Al final del Período I se fijó la concentración de cada extracto tánico en la alimentación de R1, R2 y R3 en 400 mg/L. Se mantuvieron el resto de condiciones de forma idéntica a las descritas para el inicio del Período I. Posteriormente se disminuyó paulatinamente la concentración de glucosa en la alimentación, tal y como se indica en la Tabla 3. Durante esta operación se midieron periódicamente los mismos parámetros que durante el Período I, además de evaluar la concentración de azúcares reductores a la salida de cada reactor.

Tabla 3: Concentración de cosustrato en la alimentación de los reactores R1, R2 y R3 durante el Período II.

Tiempo de operación (d)	Concentración de glucosa en		
	R1 (mg/L)	R2 (mg/L)	R3 (mg/L)
0-48	5000	5000	5000
48-104	2500	2500	2500
104-183	1000	1000	1000
183-244	500	500	500

2.3. Métodos analíticos empleados

Para la evaluación de la DQO se empleó un método semi-micro (Soto et al. 1989). La absorbancia a 280 nm se midió con un espectrofotómetro Shimadzu UV-1603 y cubetas de cuarzo Hellma, usando como blanco el propio medio sobre el que se preparaba la alimentación de los reactores, exceptuando el contenido en extracto tánico. La alcalinidad intermedia, total, así como al relación entre ambas (AI/AT) fue medida según Ripley et al. (1986). La concentración de AGV en cada reactor se midió según Omil et al. (1999). Para la determinación de los azúcares reductores se empleó el método colorimétrico del DNS. Este método se basa en que los azúcares reductores reaccionan con el ácido 3,5-dinitrosalicílico, reduciéndolo bajo ciertas condiciones y generando un color rojizo-amarronado (Miller, 1959; Toma y Leung, 1987).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Incremento de la concentración de extracto tánico

La puesta en marcha de los reactores se realizó durante los primeros 50 días de operación. En este período no se alimentaron extractos tánicos a los reactores. Una vez alcanzada la operación estable se comenzó con la alimentación de los extractos de quebracho, mimosa y castaño a los reactores R1, R2 y R3 respectivamente, siguiendo la secuencia indicada en la Tabla 2. El porcentaje de DQO alimentado correspondiente a los extractos tánicos se varió desde aproximadamente el 2,5 hasta el 20%.

Operación con extracto de quebracho

La Figura 4 muestra la evolución de los principales parámetros que reflejan la estabilidad del reactor R1, esto es, la relación de alcalinidades y la concentración de AGV. A pesar de que se alcanzaron altas concentraciones de extracto en la alimentación (hasta 1000 mg/L), el proceso anaerobio se mostró muy estable, con relaciones de alcalinidad (Alcalinidad Intermedia/Alcalinidad Total) por debajo de 0,3 y sin acumulación de AGV. Sólo hubo incrementos esporádicos de la relación de alcalinidad que correspondieron con la aparición de ácidos acético y propiónico que, sin embargo, se eliminaron rápidamente.

En la Figura 5A se muestran los valores medios en términos de DQO para el efluente (DQO total y soluble), así como para el influente al reactor R1 (DQO total y tánica). Se muestran además las desviaciones estándar calculadas para los valores medios de la DQO total y soluble en la salida.

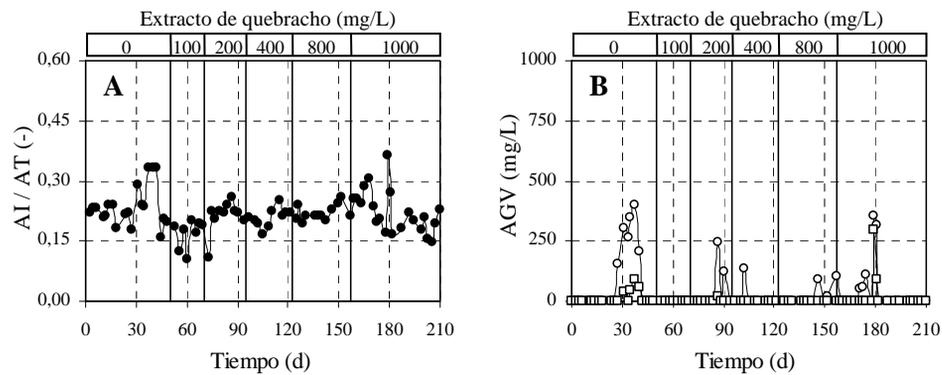


Figura 4: Reactor R1. **A)** Relación de alcalinidad (●). **B)** Evolución de la concentración de ácido acético (o) y propiónico (□) durante la operación del reactor alimentado con extracto de quebracho.

En la Figura 5B se muestran las eficacias de eliminación de DQO y de absorbancia a 280 nm en el reactor R1 en función de la concentración de extracto de quebracho presente en la alimentación. La eliminación de DQO fue siempre mayor del 85%, mientras que los valores de eliminación de absorbancia fueron mucho menores, superando el 75% solamente cuando la concentración de extracto de quebracho en el influente estaba por debajo de 200 mg/L.

El influente sin extractos tánicos posee un valor nulo de absorbancia a 280 nm, mientras que el del efluente es de 0,5. Este factor se tuvo en cuenta para el cálculo de las eficacias de eliminación basadas en datos de absorbancia a 280 nm (Figura 5B).

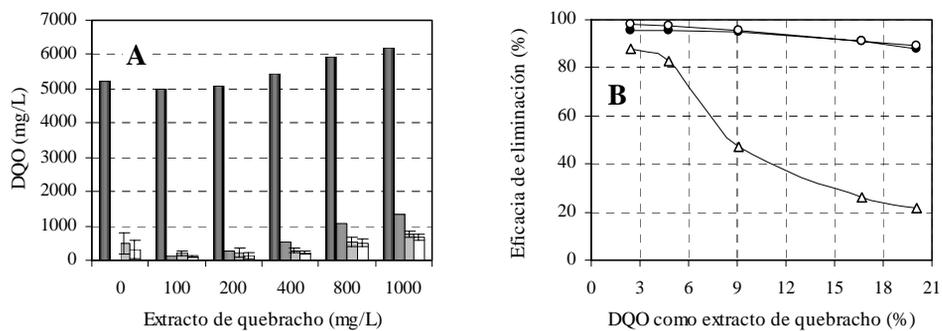


Figura 5: Reactor R1. **A)** DQO total del influente (■), DQO del extracto de quebracho en el influente (■), DQO total (■) y soluble (□) del efluente. **B)** Eliminación de DQO total (●), DQO soluble (o) y de la absorbancia a 280 nm (Δ).

Operación con extracto de mimosa

En la Figura 6 muestra la evolución de la relación de alcalinidad y el contenido de AGV del reactor alimentado con extracto de mimosa (R2). La operación fue relativamente estable, con valores de la relación de alcalinidad menores de 0,3 excepto cuando se alimentó la mayor concentración de extracto de mimosa (1000 mg/L). Los períodos de inestabilidad coincidieron con la detección en el reactor de elevadas concentraciones de AGV, principalmente ácido acético.

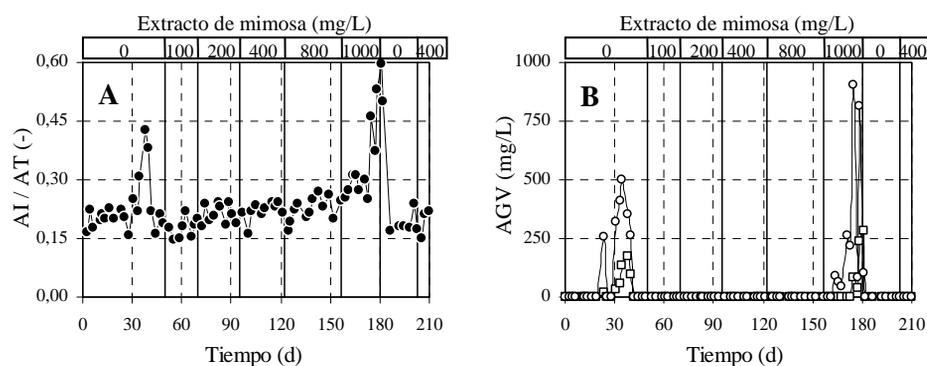


Figura 6: Reactor R2. **A)** Relación de alcalinidad (●). **B)** Evolución la concentración de ácido acético (○) y propiónico (□) durante la operación del reactor alimentado con extracto de mimosa (R2).

En la Figura 7B se observa que el reactor R2 operó con elevadas eficacias de depuración de DQO, cercanas al 100% cuando la concentración de extracto de mimosa en la alimentación fue menor de 400 mg/L. Estos valores descendieron bruscamente cuando se operó con 1000 mg/L de extracto de mimosa en la alimentación, acumulándose ácido acético en el reactor hasta concentraciones de 900 mg/L (Figura 6B).

Con la finalidad de recuperar las elevadas eficacias de depuración, se eliminó el extracto de mimosa de la alimentación en el día 178, lo cual produjo el efecto deseado, ya que se alcanzaron eficacias de depuración de DQO cercanas al 100%, incluso cuando de nuevo se añadieron 400 mg/L de extracto de mimosa a la alimentación.

En la Figura 7B se representan también los resultados obtenidos para las eficacias de eliminación de absorbancia a 280 nm en el reactor R2. Este parámetro muestra una clara tendencia descendente con el incremento de concentración de extracto en el influente, alcanzando valores de solo el 20% para una concentración de 1000 mg/L.

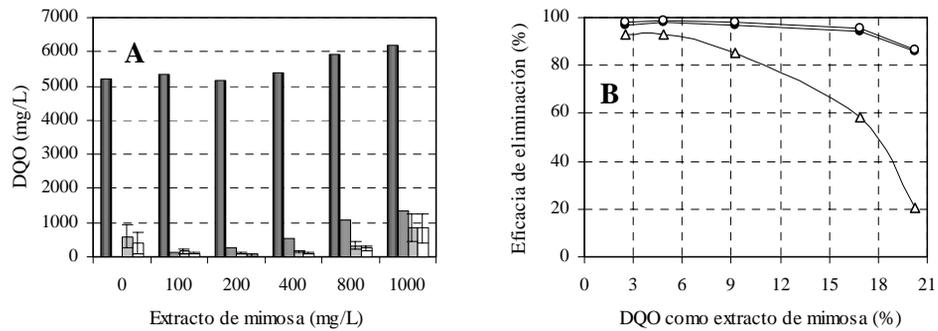


Figura 7: Reactor R2. **A)** DQO total del influente (■), DQO del extracto de mimosa en el influente (■), DQO total del efluente (■) y DQO soluble del efluente (□). **B)** Eliminación de DQO total (●), de DQO soluble (○) y de absorbancia a 280 nm (Δ).

Operación con extracto de castaño

Después de la etapa inicial de puesta en marcha, el reactor R3 mostró una alta estabilidad a lo largo de todos los períodos de operación. Solamente se detectaron signos de inestabilidad en torno al día 180 de operación, que se corrigieron rápidamente (Figura 8).

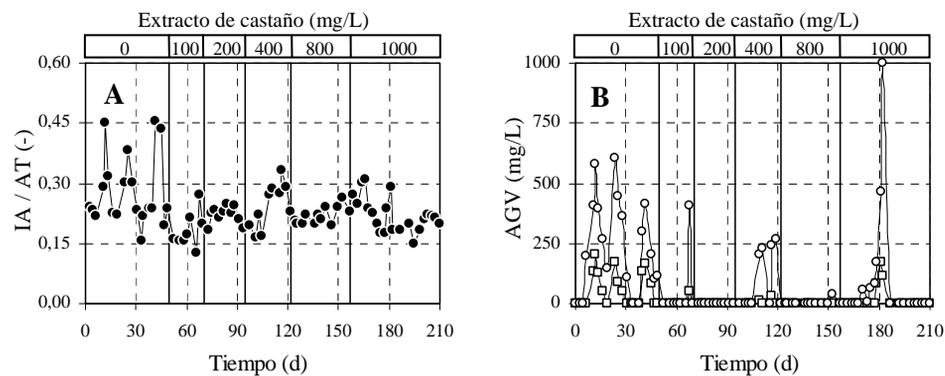


Figura 8: Reactor R3. **A)** Relación de alcalinidad (●). **B)** Evolución la concentración de ácido acético (○) y propiónico (□) durante la operación del reactor alimentado con extracto de mimosa.

La Figura 9 muestra los valores medios para las concentraciones de DQO total y tánica de entrada, así como para la DQO total y soluble a la salida (Figura 9A). Además, se pueden ver las eficacias de eliminación de DQO y de absorbancia a 280 nm (Figura 9B).

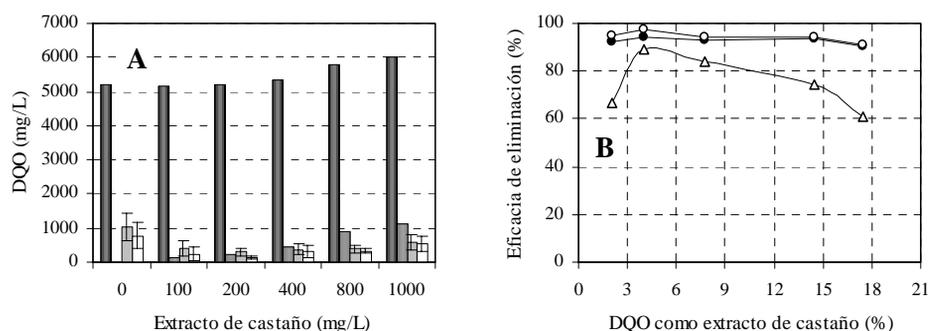


Figura 9: Reactor R3. **A)** DQO total del influente (■), DQO del extracto de castaño en el influente (■), DQO total del efluente (■) y DQO soluble del efluente (□). **B)** Eliminación de DQO total (●), de DQO soluble (○) y de absorbancia a 280 nm (Δ).

Las eficacias de depuración de DQO fueron siempre mayores del 90% (Figura 9B). El reactor R3 mostró las mayores eficacias de eliminación de absorbancia a 280 nm, mayores que las obtenidas para R1 y R2, con valores siempre superiores al 60%.

En la Figura 10 se comparan las eficacias de eliminación de absorbancia a 280 nm obtenidas en cada uno de los tres reactores en función de la fracción tánica (g extracto/100 g glucosa) presente en la alimentación de cada reactor. En los tres sistemas se obtuvieron valores de eliminación de absorbancia altos (en torno al 80%) cuando los reactores trabajaron a bajas fracciones tánicas (menores de 4). A medida que aumenta la fracción tánica en la alimentación disminuye la eficacia de eliminación de absorbancia, de tal forma que para los extractos condensados (quebracho y mimosa) se llega a valores del 20% cuando se trabaja a fracciones tánicas de 20, mientras que para el extracto de castaño (hidrolizable) se mantienen valores del 60%.

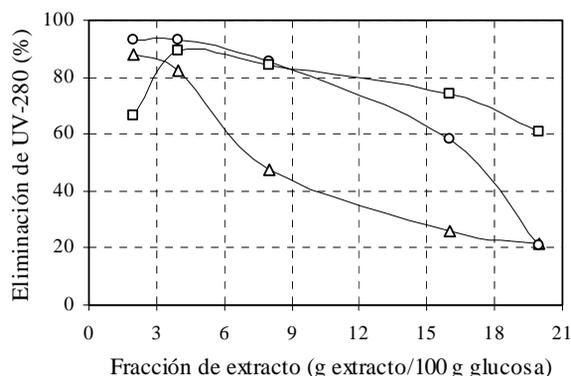


Figura 10: Eficacias de eliminación de absorbancia a 280 nm para los reactores que trabajan con quebracho (R1, Δ), mimosa (R2, o) y castaño (R3, □).

A pesar de que en todos los reactores las eficacias de eliminación de DQO fueron siempre mayores del 85%, la eliminación de extractos tánicos se mantuvo en rangos mucho menores, especialmente en los reactores R1 y R2 cuando éstos operaron con concentraciones de extracto mayores de 800 mg/l (fracciones de extracto mayores de 16, Figura 10). Bajo estas condiciones las eficacias de eliminación de absorbancia descendieron incluso por debajo del 20%. Esta misma tendencia fue observada por Vijayaraghavan y Ramanujam (1999) al trabajar con un reactor tipo Filtro Anaerobio alimentado con concentraciones crecientes de agua residual que contenía taninos condensados, especialmente al operar a bajo TRH y altas concentraciones de taninos. Field et al. (1991) trataron aguas de descortezado (industria forestal) que poseen una importante presencia de taninos, obteniendo mayores eficacias de eliminación de DQO cuando la fracción tánica de dichas aguas se eliminó previamente de la alimentación al reactor mediante extracción con polivinilpirrolidona.

Estas evidencias confirman el típico comportamiento de sustancias recalcitrantes y lentamente biodegradables que poseen los compuestos tánicos, ya que afectan ligeramente a la degradación de otras sustancias (glucosa, en este caso), además de tener una persistencia significativa en el medio (Figuras 5, 7 y 9).

3.2. Descenso de la concentración de cosustrato

En esta fase se fijó la concentración de extractos tánicos en la alimentación de los tres reactores en 400 mg/L. El resto de parámetros operacionales se mantuvieron sin cambios.

Operación con extracto de quebracho

La Figura 11A muestra los valores medios de la DQO total y tánica de entrada, así como las DQO de salida total y soluble. Además, se representan las desviaciones estándar para las DQO de salida. Se observa que, aunque se producen grandes descensos en el contenido de glucosa en la alimentación, la DQO de salida es prácticamente idéntica a lo largo de los cuatro períodos de operación, siendo muy similares los valores obtenidos de la DQO total y soluble.

En la Figura 11B se representan los valores obtenidos para las relaciones de alcalinidad en el reactor R1 que, salvo excepciones puntuales, se mantuvo en niveles inferiores al límite de seguridad de 0,3 a lo largo de toda la operación. Este hecho concuerda con los pequeños valores obtenidos para las desviaciones estándar de la DQO de salida, lo cual indica el alto nivel de estabilidad a lo largo de toda la operación del reactor R1.

En la Figura 12A se representan los valores obtenidos para los porcentajes de eliminación de DQO total y soluble. Ambas series muestran una tendencia descendente, prácticamente lineal, con el incremento del porcentaje de extracto de quebracho en la alimentación. Este descenso se debe a que los valores de salida se mantienen prácticamente constantes, mientras que la DQO de entrada disminuye bruscamente de un período al siguiente (Figura 11A). En la Figura 12A se muestra la tendencia de la eliminación de absorbancia a 280 nm. Los valores obtenidos para este parámetro son mucho menores que para la eliminación de DQO. Incluso para porcentajes elevados de extracto de quebracho en la alimentación se alcanzan valores negativos, ya que las absorbancias de salida son ligeramente superiores a las de entrada al reactor R1.

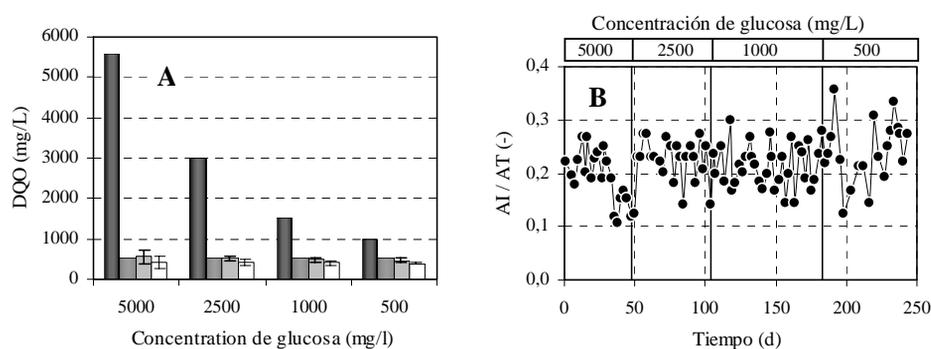


Figura 11: Reactor R1. **A)** DQO total del influente (■), DQO del extracto de quebracho en el influente (■), DQO total del efluente (■) y DQO soluble del efluente (□). **B)** Relación de alcalinidad para R1 (●).

En la Figura 12B se representa la correlación entre la DQO obtenida experimentalmente a la salida y el valor de ésta obtenida como la suma de la contribución de los AGV, los extractos tánicos (medidos a partir de la absorbancia a 280 nm) y la glucosa sin degradar (medida como azúcares reductores). Además, se resta la pequeña contribución de los taninos en el ensayo de azúcares reductores, con lo cual se tiene en cuenta dicha interferencia.

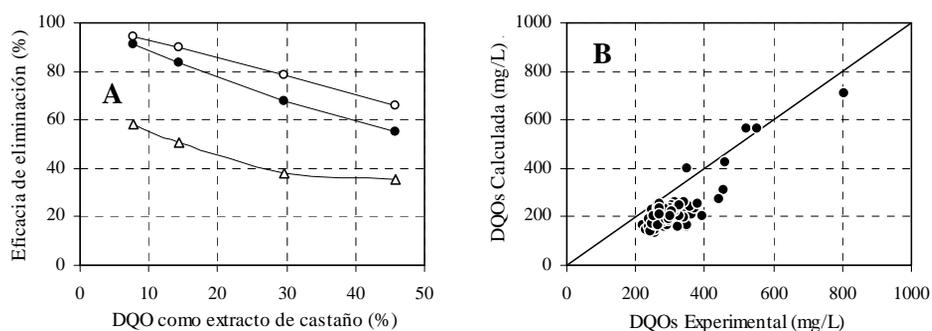


Figura 12: Reactor R1. **A)** Eliminación de DQO total (●), de DQO soluble (○) y de absorbancia a 280 nm (Δ). **B)** Correlación entre las DQO solubles calculadas y experimentales para el reactor R1.

Operación con extracto de mimosa

La operación de descenso de la carga de glucosa se llevó a cabo tal y como se indica en la Tabla 3. Los distintos períodos de operación se ven reflejados en la Figura 13A, donde se observa de forma clara la fuerte variación de la DQO total de entrada (glucosa + extracto de mimosa) entre dos períodos distintos. De forma análoga a los expuesto para R1, el reactor que opera con extracto de mimosa (R2) mantuvo unos valores de la DQO de salida prácticamente constantes, independientemente de la concentración de glucosa alimentada.

En la Figura 13B se muestra la evolución de la relación de alcalinidades en el reactor R2 a lo largo de toda la operación, que duró un total de 244 días. Este parámetro se mantuvo entre 0,1 y 0,3 durante prácticamente toda la operación, salvo excepciones puntuales.

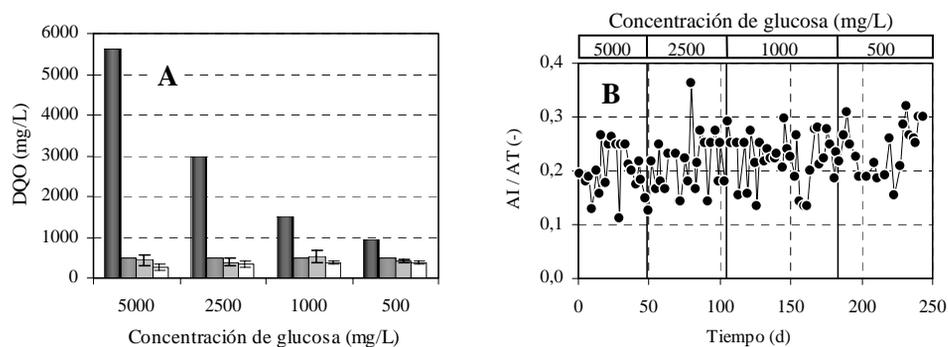


Figura 13: Reactor R2. **A)** DQO total del influente (■), DQO del extracto de mimosa en el influente (■), DQO total del efluente (■) y DQO soluble del efluente (□). **B)** Relación de alcalinidad (●).

En la Figura 14A se representan los valores para las eficacias de eliminación de DQO total y soluble, así como de absorbancia a 280 nm. Ésta última tiene valores mucho menores que las dos primeras, llegando incluso a valores negativos, debido a que de nuevo se obtienen absorbancias de salida ligeramente superiores a las de entrada.

En la Figura 14B se representa la correlación entre la DQO experimental de salida y la calculada en el reactor R2, para lo cual se tuvieron en cuenta los mismos factores que se consideraron en el reactor R1.

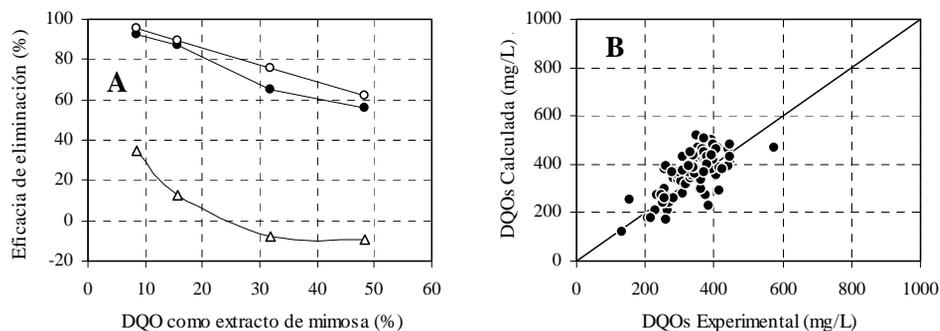


Figura 14: Reactor R2. **A)** Eliminación de DQO total (●), de DQO soluble (○) y de absorbancia a 280 nm (Δ). **B)** Correlación entre las DQO solubles calculadas y experimentales.

Operación con extracto de castaño

En la Figura 15A se muestran los valores medios de la DQO que caracterizan el reactor alimentado con extracto de castaño, de forma análoga a lo ya expuesto anteriormente. En la Figura 15B se puede observar que la relación de alcalinidades se mantuvo durante la práctica totalidad de la operación entre valores de 0,1 y 0,3, lo cual es indicativo de la estabilidad con la que operó el reactor R3.

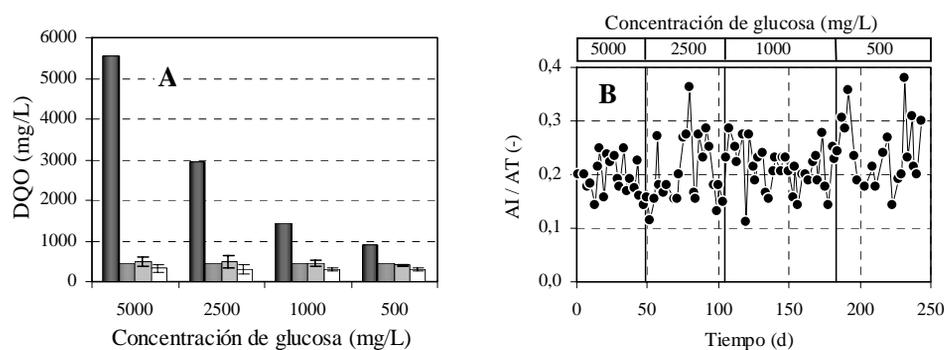


Figura 15: Reactor R3. **A)** DQO total del influente (■), DQO del extracto de castaño en el influente (■), DQO total del efluente (■) y DQO soluble del efluente (□). **B)** Relación de alcalinidad (●).

La Figura 16A muestra los valores calculados para las eficacias de eliminación de DQO total y soluble, así como de absorbancia a 280 nm del reactor R3. En este caso no hubo una diferencia tan acentuada entre los valores obtenidos para las dos primeras y la última eficacia. La eficacia de eliminación de absorbancia a 280 nm disminuyó desde el 60 al 35% a medida que aumentó la concentración de extracto de castaño en la alimentación.

En la Figura 16B se representa la correlación entre los valores obtenidos experimentalmente para la DQO soluble de salida y la DQO calculada de forma análoga a como se había llevado a cabo con los reactores R1 y R2.

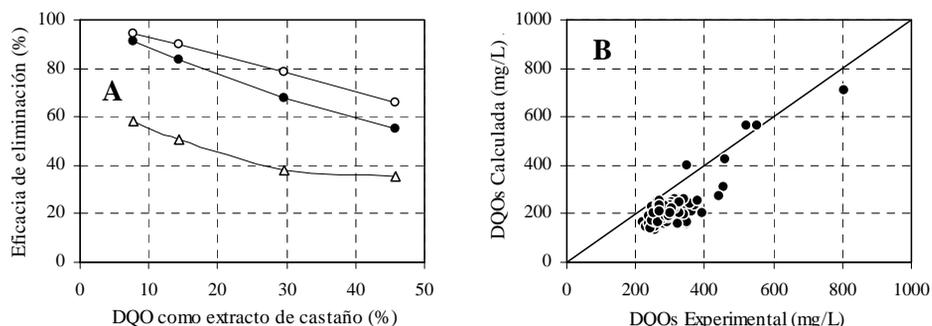


Figura 16: Reactor R3: A: Eliminación de DQO total (●), de DQO soluble (○) y de absorbancia a 280 nm (Δ). B: Correlación entre las DQO solubles calculadas y experimentales.

De forma análoga a lo expuesto en la operación de incremento de cosustrato, la Figura 17 compara las eficacias de eliminación de absorbancia a 280 nm obtenidas en los reactores R1, R2 y R3 respectivamente, en función de la relación de cosustrato (g extracto/g glucosa) empleada en la alimentación de cada reactor. En los reactores R1 y R2, que trabajaron con extractos tánicos de tipo condensado, la eliminación de éstos no se produce para relaciones de cosustrato inferiores a 2,5. Los extractos tánicos condensados fueron parcialmente eliminados (en torno al 30%) únicamente cuando la concentración de cosustrato fue elevada (relaciones de cosustrato mayores de 12). El extracto de castaño, de tipo condensado, se eliminó en una fracción mucho mayor (del 60 al 40%) para el mismo rango de relaciones de cosustrato que los de tipo condensado.

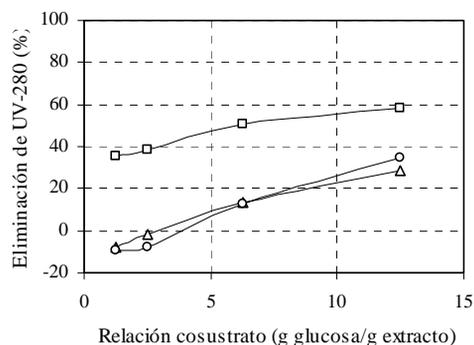


Figura 17: Eficacias de eliminación de absorbancia a 280nm para los reactores que trabajan con extracto de quebracho (R1, Δ), mimosa (R2, ○) y castaño (R3, □).

Durante las etapas de descenso de cosustrato la concentración de glucosa en la alimentación varió desde 5000 a 500 mg/L, mientras que la de extracto se mantuvo en 400 mg extracto/L (aproximadamente 500 mg DQO/L), tal y como se puede observar en las Figuras 11, 13 y 15. Sin embargo, los valores medios de las DQO solubles de salida descendieron sólo ligeramente en los tres reactores (de 400 a 300 mg/L, aproximadamente). De las medidas de absorbancia a 280 nm y de azúcares reductores se deduce que la DQO soluble de salida corresponde en la mayoría de los casos a los extractos tánicos o sus productos parcialmente degradados. Es decir, la glucosa se degrada de forma sencilla independientemente de la concentración de entrada, mientras que los extractos tánicos tienden a permanecer en el medio sin ser degradados, de acuerdo con su naturaleza recalcitrante. Existen varias referencias bibliográficas en las que se constatan hechos similares con este y otros cosustratos (Field et al., 1991; Vijayaraghavan y Murthy, 1997; Vijayaraghavan y Ramanujam, 1999; López-Fiuza et al., 2003).

Las curvas de eliminación de extractos tánicos indicadas en la Figura 17 muestran que para la misma relación de cosustrato la eliminación del extracto hidrolizable es mucho mayor que la correspondiente a los extractos condensados. Este hecho indica la mayor biodegradabilidad anaerobia de los extractos tánicos hidrolizables frente a los de tipo condensado, lo cual está probablemente relacionado con el hecho de que los primeros sean menos tóxicos que los segundos para las bacterias anaerobias (Sierra-Alvarez et al., 1994; Lopez-Fiuza et al., 2001 y 2003).

Cuando las concentraciones de glucosa son bajas (relaciones de cosustrato menores de 2,5) los valores de absorbancia media de salida de los reactores R1 y R2 son ligeramente superiores a los de entrada. Este hecho se puede explicar teniendo en cuenta dos factores: a) por un lado los taninos sufren un proceso de biodegradación anaerobia, lo cual hace que la absorbancia a 280 nm disminuya (Field y Lettinga., 1987); b) desde que se toman las muestras hasta que se mide su absorbancia transcurre un breve espacio de tiempo en el que dichas muestras están en contacto con el oxígeno del aire, con lo que pueden tener lugar procesos de autooxidación, lo cual implicaría el aumento del color y también un ligero ascenso de la absorbancia a 280 nm (Field et al., 1991). Si los extractos tánicos no se biodegradan anaeróbicamente a bajas concentraciones de glucosa y luego permanecen en contacto con oxígeno, la absorbancia medida de los efluentes puede ser ligeramente superior a la de los influentes, tal y como ocurre en R1 y R2 para relaciones de cosustrato menores de 2,5 (aumenta hasta un 7% respecto a la entrada).

El incremento de la biodegradación anaerobia de extractos tánicos condensados mediante la adición de glucosa no resultaría viable, ya que la cantidad de cosustrato a añadir sería muy elevada, encareciendo el proceso muy sensiblemente. Este no es el caso de los extractos tánicos hidrolizables, ya que incluso con relaciones de cosustrato de sólo 1,25 se obtiene casi un 40% de degradación. La opción ideal sería el uso como cosustrato de alguna sustancia fácilmente biodegradable que coexista en las mismas

aguas residuales con los extractos hidrolizables. Podría ser el caso del ácido acético, usado ampliamente en los procesos de curtido de piel para acondicionar el pH (Reemtsma y Jekel, 1997).

En las Figuras 12B, 14B y 16B se representa la correlación entre la DQO soluble de salida y la calculada teóricamente. Para los reactores R1 y R2, que trabajaron con extractos tánicos condensados, se puede observar una nube de puntos acumulados en torno a la diagonal de las Figuras 12B y 14B, lo cual indica una buena correspondencia entre los valores experimentales y los calculados teóricamente. En el caso del reactor R3 las DQO calculadas tienen, en la mayoría de los casos, valores ligeramente inferiores a las correspondientes DQO experimentales (Figura 16B). Las DQO teóricas son el resultado de la suma de la concentración en el efluente de: a) AGV; b) taninos y c) glucosa. Además existe una interferencia de los taninos en el método DNS para la medida de glucosa, con lo cual se debe restar dicho factor, es decir:

$$DQO_{\text{Teórica}} = DQO_{\text{AGV}} + DQO_{\text{Taninos}} + DQO_{\text{Glucosa}} - DQO_{\text{Interferencias}} \quad (1)$$

La DQO debida a los AGV es un factor poco significativo en la suma indicada en la ecuación 1, ya que en la gran mayoría de puntos la contribución es nula, es decir no hubo concentraciones significativas de AGV en las corrientes de salida salvo en casos muy puntuales.

La DQO debida al extracto de castaño deriva de las medidas realizadas de absorbancia a 280 nm, después de traducir la absorbancia a concentración de extracto y ésta a concentración de DQO. En principio no existe ninguna razón para presuponer que la señal de absorbancia obtenida para el efluente de R3 sea menor de lo que realmente tendría que ser y de esa forma que la contribución a la suma fuese menor, con lo cual las DQO teóricas resultarían menores que las experimentales. Además, si la concentración real de taninos a la salida fuese mayor, el término correspondiente a DQO de interferencias también restaría más, de forma que la contribución total sería poco relevante.

La DQO debida a la presencia de glucosa residual en el efluente fue evaluada por espectrofotometría siguiendo el método DNS, descrito en el Apartado 2 (Materiales y Métodos). Los valores obtenidos para el efluente de R3 son, en la gran mayoría de casos, inferiores a 80-100 mg DQO/L. Para concentraciones inferiores a 100 mg DQO/L este método tiene poca sensibilidad, hecho constatado por Deng y Tabatabai (1994) al comparar dicho método con otros cuatro para la determinación de azúcares reductores. Por otro lado, Breuil y Saddler (1985), llegaron a la misma conclusión al comparar el DNS con el método de Nelson-Somogyi. Se puede concluir en nuestro caso que los valores obtenidos para las concentraciones de glucosa son inferiores a los reales, con lo cual las DQO teóricas son siempre inferiores a las correspondientes experimentales.

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones de mayor relevancia que pueden extraerse de este trabajo son:

- Los extractos tánicos son sustancias recalcitrantes y lentamente biodegradables, ya que afectan a la degradación anaerobia de otras sustancias (glucosa) y tienen una elevada persistencia en el medio.
- La presencia de glucosa en el medio como cosustrato favorece el proceso de degradación anaerobia de extractos tánicos en reactores UASB. Sin embargo, se necesitan proporciones elevadas de glucosa para efectuar dicha degradación, por lo que dicho proceso sólo sería viable a escala industrial para el caso de extractos tánicos hidrolizables.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración de la curtiembre PICUSA (Padrón, A Coruña-España). Asimismo, los autores agradecen la financiación por parte de la UE de este trabajo a través del proyecto INCO-EILT (Contrato ERB IC 18-CT98-0286).

REFERENCIAS

- Breuil C., Saddler J.N. (1985). A comparison of various cellulase assay procedures for measuring the cellulolytic activity of *Trichoderma harzianum* E58. *Biochemical Society Transactions*, **13** (2), 449-450.
- Deng S.P., Tabatabai M.A. (1994). Colorimetric determination of reducing sugars in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, **26** (4), 473-477.
- Field J.A., Lettinga G. (1987). The methanogenic toxicity and anaerobic degradability of a hydrolyzable tannin. *Water Research*, **21** (3), 367-374.
- Field J.A., Sierra R., Lettinga G. (1988). "Ensayos Anaerobios", 4º Seminario sobre Depuración Anaerobia de Aguas Residuales, Valladolid, 52-81.
- Field J.A. (1989). The effect of tannic compounds on anaerobic wastewater treatment: General Introduction. Doctoral Thesis, Chapter 1, 1-40. Department of Water Pollution Control, Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands.
- Field J.A., Leyendeckers M.J.H., Sierra-Alvarez R., Lettinga G., Habets L.H.A. (1991). Continuous anaerobic treatment of autoxidized bark extracts in laboratory-scale columns. *Biotechnology and Bioengineering*, **37** (3), 247-55.

López-Fiuza J., Omil F., Méndez, R. (2001). Methanogenic toxicity of quebracho, wattle and chestnut extracts used as natural tanning agents. Proc. 9th World Congress, Anaerobic Digestion 2001. Antwerpen. (277-279).

Lopez-Fiuza J., Omil F., Mendez R. (2003). Anaerobic treatment of natural tannin extracts in UASB reactors. *Water Science Technology*, **48** (6) 157-163.

Miller G.L. (1959). Dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, **31**, 426-428.

Omil F., Méndez, D. Vidal G., Méndez, R., Lema, J.M. (1999). Biodegradation of formaldehyde under anaerobic conditions. *Enzyme Microbial Technology*, **24** (5-6), 255-262.

Reemtsma T., Jekel M. (1997). Dissolved organics in tannery wastewaters and their alteration by a combined anaerobic and aerobic treatment. *Water Research*, **31** (5) 1035-1046.

Ripley L., Boyle W., Converse, J. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high strength wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **58**, 406-411.

Sierra-Alvarez R., Field J.A., Kortekaas S., Lettinga G. (1994). Overview of the anaerobic toxicity caused by organic forest industry wastewater pollutants. *Water Science Technology*, **29** (5/6), 353-363.

Soto M., Veiga M.C., Méndez R., Lema J.M. (1989). Semi-micro C.O.D. determination method for high-salinity wastewater. *Environmental Technology Letters*, **10**, 541-548.

Spencer C.M., Cai Y., Martin R., Gaffney S.H., Goulding P.N., Magnolato D., Lilley T.H., Haslam E. (1988). Polyphenol complexation – some thoughts and observations. *Phytochemistry*, **27** (8), 2397-2409.

Tej K. B, Bhupinder S., Om P.S. (1998). Microbial degradation of tannins – A current perspective. *Biodegradation*, **9**, 343-357.

Toma R. B., Leung H. K. (1987). Determination of reducing sugars in French fried potatoes by 3,5-dinitrosalicylic acid. *Food Chemistry*, **23** (1), 29-33

Vijayaraghavan K., Murthy D.V.S. (1997). Effect of toxic substances in anaerobic treatment of tannery wastewaters. *Bioprocess Engineering*, **16** (3), 151-155

Vijayaraghavan K, Ramanujam T.K. (1999). Effect of chloride and condensable tannin in anaerobic degradation of tannery wastewaters. *Bioprocess Engineering*, **20** (6), 499-503.

TRATAMIENTO ANAEROBIO-AEROBIO DE EFLUENTES DE CURTIDURÍA EN REACTORES CON BIOPELÍCULA

Marcelo Muñoz y P.M. Herrera

Escuela Politécnica Nacional

Calle Ladrón de Guevara E II – 253. Quito (Ecuador)

1. INTRODUCCIÓN

La industria del cuero utiliza en la mayoría de los países el proceso tradicional de pelambre con sulfuro de hidrógeno y curtido con cromo.

En trabajos previos se ha demostrado el gran beneficio que supone el reciclado de efluentes, pero en la actualidad la mayoría de las industrias descargan todos sus efluentes a un único canal a través del cual fluyen a un tanque de sedimentación donde se produce la mezcla de todas las descargas, como se muestra en la Figura 1. Se estudió aquí un sistema de tratamiento fin de línea de los efluentes de una industria que operaba de ese modo.

En las condiciones de operación, la alcalinidad del efluente de pelambre (pH 12) y la acidez del efluente de curtido (pH 3) se neutraliza por efecto de la mezcla, obteniéndose valores finales de pH entre 7,2 y 8,4, con un valor más frecuente de pH final en torno a 7,7.

Las descargas, que se mezclan en el tanque sedimentador, constituyen el sustrato que ha sido tratado en el sistema de depuración anaerobio-aerobio.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Instalación piloto

La instalación piloto que se muestra en la Figura 2, está conformada por un reactor anaerobio y otro aerobio en serie, con un relleno de soporte constituido de bandas de plástico áspero, obtenidas en el comercio local, que tienen una superficie específica de $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Cada reactor tiene un volumen útil de 156 litros (Figura 2), siendo el tiempo de retención en cada reactor el 50% del tiempo de retención total.

El sobrenadante del tanque de sedimentación primario se envía a la estación piloto por medio de una bomba peristáltica.

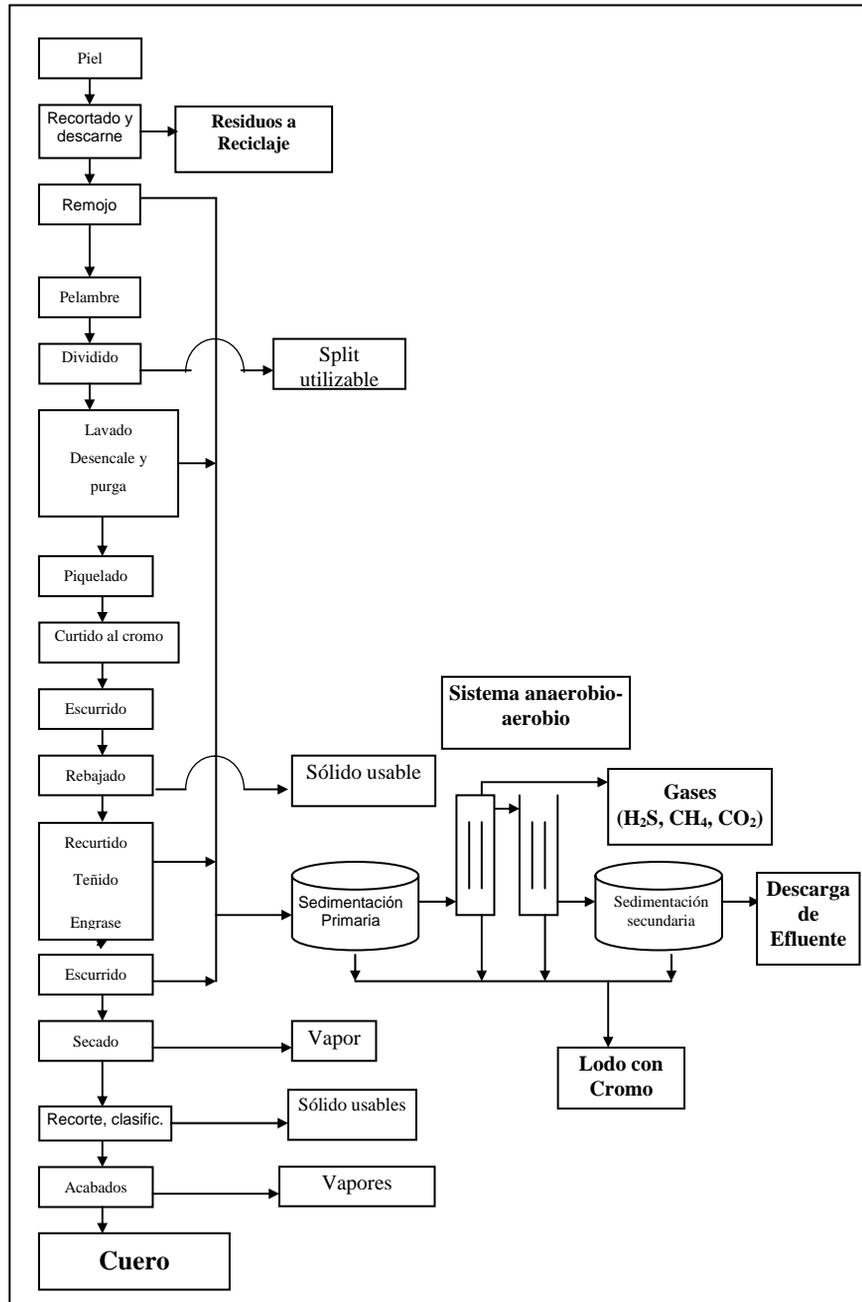


Figura 1: Descarga de aguas residuales en un proceso tradicional de curtiembre

Este sustrato se introduce por la parte inferior del reactor anaerobio (primer reactor). En la parte superior se ha realizado una conexión en serie con el reactor aerobio, por lo que la alimentación a este reactor es el efluente que sale del reactor anaerobio.

El reactor aerobio es un sistema de lecho de soporte sumergido, al que se le suministra el oxígeno necesario por medio de un sistema de difusores de aire, instalado en la parte inferior del reactor.

El efluente de este reactor pasa posteriormente a través de un sedimentador laminar para retener sólidos en suspensión, obteniéndose de esta manera la descarga final del sistema anaerobio-aerobio.

Los lodos que se acumulan en la parte inferior de los dos reactores, se purgan periódicamente.

La temperatura media del agua con la que se operó fue de 18°C.

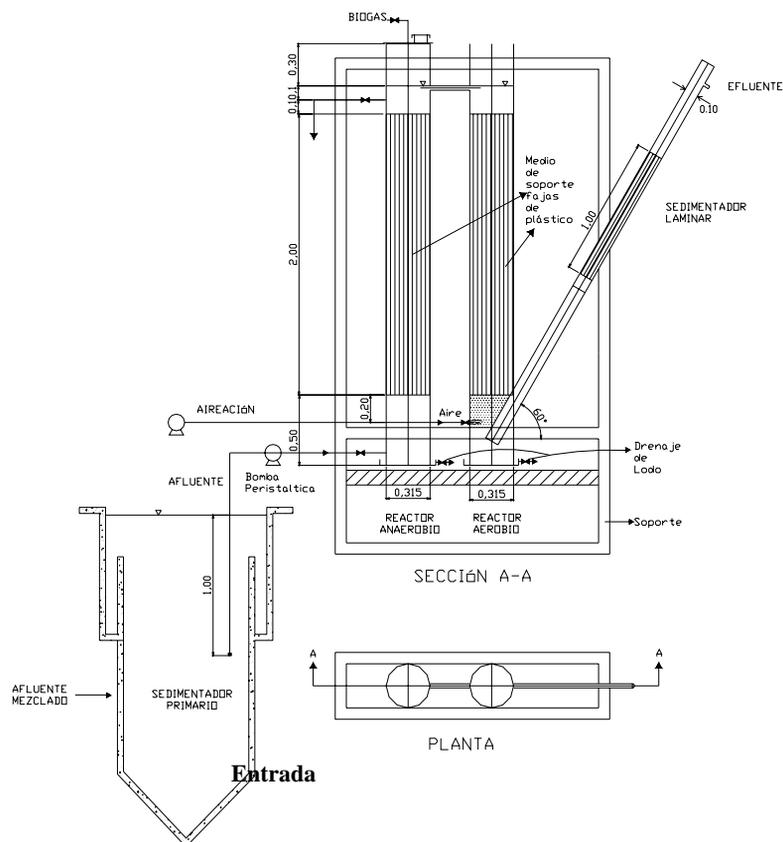


Figura 2: Instalación piloto reactores Anaerobio-Aerobio.

2.2. Características del agua residual tratada

Como se ha indicado anteriormente el sustrato constituye la mezcla de todas las descargas en condiciones reales de operación de una industria típica (curtiembres Salazar-Salcedo-Ecuador), que procesa 30 T/día.

Durante la sedimentación primaria utilizada para eliminar los sólidos suspendidos sedimentables, se logra al mismo tiempo una neutralización natural del sustrato. Adicionalmente, como efecto de esta neutralización, se precipita la mayor parte del cromo que sale en el efluente del curtido (760mg/l), separándose con los sólidos decantados.

La composición media del efluente sedimentado que se introduce en los reactores se indica en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición media del influente a los reactores biológicos.

PARÁMETRO	SUSTRATO
Sólidos totales (mg/l)	4.048,80
Sólidos en suspensión (mg/l)	597,00
Cloruros (mg/l)	1.606,80
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /l)	1.840,00
PH	7,70
DQO (mg/l)	1.721,60
DBO ₅ (mg/l)	937,20
Nitrógeno amoniacal (mg N-NH ₃ /l)	164,6
Fosfato (mg PO ⁻³ /l)	20,10
Cromo (mg Cr ³⁺ /l)	2,29

2.2. Estrategia de operación

Inicialmente al reactor anaerobio se inoculó con 15 litros de lodo existente en uno de los tanques de sedimentación de los efluentes de la industria.

El sistema tuvo un periodo de aclimatación de 120 días. Luego de este periodo se operó el sistema con tiempos de retención de 3,05, 2,09 y 0,87 días.

3. RESULTADOS

El monitoreo se realizó semanalmente para cada uno de los tiempos de retención con los que se operó el sistema. Los análisis se realizaron en el Laboratorio del Departamento de Medio Ambiente de la EPN.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2 y en las Figuras 3 y 4.

Tabla 2: Valores promedios de la DQO, DBO₅ y Sulfuros durante la operación.

Tiempo de Retención [días]	ENTRADA			SALIDA		
	DQO	DBO ₅	Sulfuros	DQO	DBO ₅	Sulfuros
3,05	1.667,8	944,6	283,7	212,2	83,3	65,8
2,09	1.613,1	929,9	268,0	296,8	115,4	106,4
0,87	1.884,0	1.025	-----	814,8	662,6	-----

* Valores medios de 15 mediciones de cada uno.

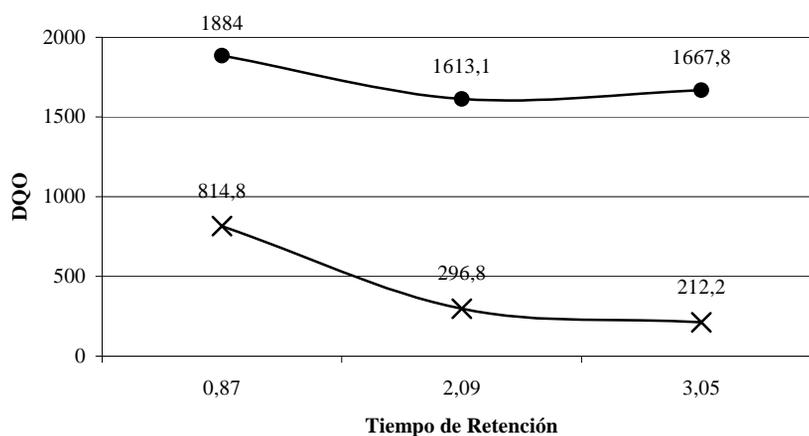


Figura 3: DQO_{total} a la entrada (●) y DQO_{soluble} a la salida (X) del sistema

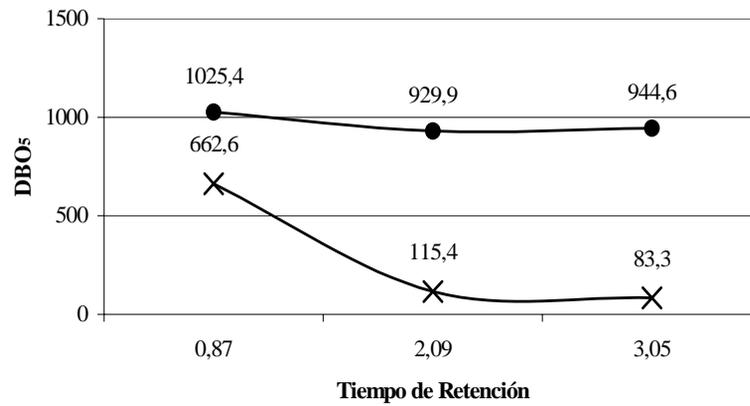


Figura 4: DQO_{5total} a la entrada (●) y DQO_{5 soluble} a la salida (X) del sistema

En la Tabla 3 y la Figura 5 se presentan las eficacias de eliminación de DQO y DBO₅

Tabla 3 : Eficacia de eliminación de DQO y DBO₅

Tiempo de Retención	Eliminación de DQO [%]	Eliminación de DBO ₅ [%]
3,05	87,3	91,2
2,09	81,6	87,6
0,87	56,7	35,4

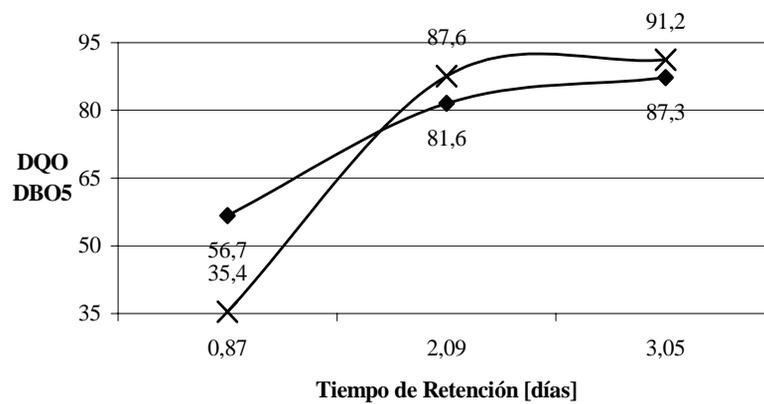


Figura 5: Eliminación de DQO (◆) y DBO₅ (X) en función del tiempo de retención.

La eliminación de materia orgánica, como se puede apreciar en las Tablas 2,3 y Figuras 3, 4 y 5, depende claramente del tiempo de retención, observándose que son necesarios tiempos de retención mayores de 2 días para tener una adecuada eliminación de la materia orgánica, lo que se traduce en una significativa reducción de la DQO y DBO₅.

Adicionalmente, en el efluente del sistema de tratamiento anaerobio-aerobio se registró una concentración de cromo de 0.54 mg Cr⁺³/l. Esta reducción se debe a la precipitación del mismo por efecto combinado del aumento del pH en el reactor y la presencia de sulfuros, de modo que en el sistema se logra además retirar cromo del efluente, que se purga en los lodos.

Los sólidos en suspensión en el efluente del sistema, registraron concentraciones entre 40 y 70 mg/l.

4. MODELO CINÉTICO

Atendiendo a que el flujo en estos reactores es preponderantemente tipo pistón y que se está utilizando un medio de soporte de alta superficie específica, se estudió la posibilidad de utilizar el modelo de Eckenfelder que utiliza los parámetros que habían sido monitorizados:

$$\frac{Se}{So} = e^{-K As \frac{H}{(q)^n So}} \quad (1)$$

Donde:

So = DQO o DBO₅ del afluente [Kg/m³]

Se = DQO o DBO₅ soluble del efluente [Kg/m³]

As = Superficie específica del medio de soporte [m²/m³].
En este caso 250 m²/m³.

H = Altura del medio de soporte [m]. En este caso 4 m.

q = Carga hidráulica [m³/m² día]

n = Coeficiente característico del medio de soporte.

K = Coeficiente de transferencia másico [Kg/m² día]

El coeficiente n es función del tipo de medio de soporte, que está caracterizado por su superficie específica.

El coeficiente K es función del medio de soporte y de la calidad del sustrato.

A partir de los datos experimentales determinados en la instalación piloto es posible determinar los coeficientes n y K .

La ecuación (1) puede escribirse como:

$$\text{Ln} \frac{S_o}{S_e} = K A_s \frac{H}{q^n S_o} \quad (2)$$

que a su vez se puede transformar en :

$$\text{Log} \left[\text{Ln} \frac{S_o}{S_e} \right] = [\text{Log} K + \text{Log} A_s \cdot H - \text{Log} S_o] - n \text{Log} q \quad (3)$$

Con los datos obtenidos, se construyó la gráfica de la Figura 6, a partir de la que es posible evaluar n a partir de la pendiente:

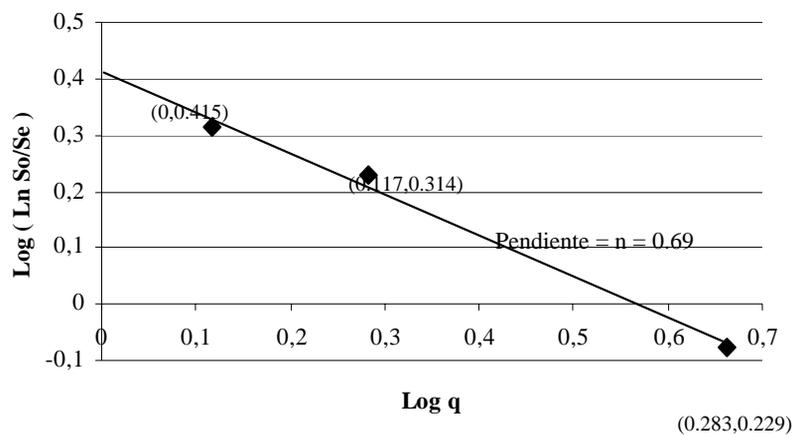


Figura 6: Determinación de n

El valor de K se obtiene mediante la ecuación (2), a partir de la información de la Figura 7

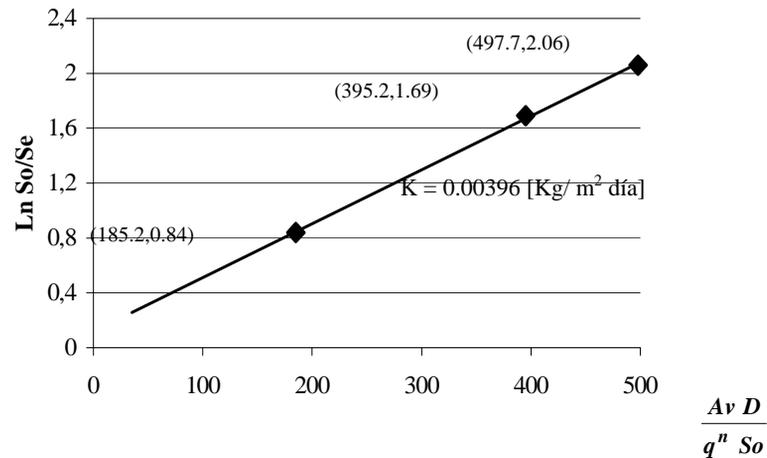


Figura 7: Determinación de K.

El modelo cinético, para este sistema en particular, será por tanto el siguiente:

$$\frac{Se}{So} = e^{-0.00396 \frac{Av H}{q^{0.69} So}} \quad (4)$$

Este modelo es dependiente de la temperatura, por lo que el valor de K en este caso corresponde a una temperatura de operación de 18°C.

5. CONCLUSIONES

El sistema de tratamiento anaerobio-aerobio es factible para este tipo de efluente que tiene un alto contenido de sales y sulfuros.

El valor relativamente alto de la superficie específica permite un adecuado crecimiento bacteriano

La secuencia de tratamiento anaerobio-aerobio es satisfactoria, ya que el primer reactor (anaerobio) elimina una parte de la DQO y rompe las macromoléculas, permitiendo lograr una alta depuración en el reactor aerobio.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Comunidad Europea, quien financió a través del proyecto INCO-DC,0 la realización de esta investigación, y a la Escuela Politécnica Nacional en cuyos laboratorios se realizaron las pruebas y análisis respectivos.

REFERENCIAS

- Collivignarelli, C., G. Urbini, A. Farneti, A. Bassetti, U. Barbaresi (1990) Anaerobic-Aerobic treatment of municipal wastewaters with full-scale upflow anaerobic sludge blanket and attached biofilm reactors. *Water Technol.* 22:475-482.
- Jewell, W. J., M. S. Switzenbaum, J. M. Morris (1981) Municipal wastewater treatment with the anaerobic attached microbial film expanded bed process. *J. Water Pollut. Contr. Fed.* 53:482-490.
- Lettinga, G., A. F. M. van Velsen, S. W. Hobma, W. De leeuw, A. Kluapwijk (1980) Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for Biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnol. Bioeng.* 22:699-734.
- Verstraete, W. H., D. Schowanec (1987) Aerobic versus anaerobic wastewater treatment. In *Proc. 4th Europ. Congress on biotechnology.*
- Benfield L. Randle (1980) *Design for wastewater treatment*, Prentice-Hall.
- Eckenfelder, N, Adams, D, Ford D (1981) *Development of design and operational criteria for wastewater treatment*, Enviro Press Inc.
- Flathman, P, Jerger D, Exner J (1993) *Bioremediation field experience*, Lenis Publishers.
- Henze, Harremoes, La Cour Jansen, Harvin (1996) *Wastewater treatment: Biological and chemical process*, Springer.
- Herrera P. M. (2002) *Funcionamiento de un reactor anaerobio-aerobio en el tratamiento de aguas residuales de curtiembres*, Tesis de maestría de Ingeniería Ambiental Escuela Politécnica Nacional, Ecuador.
- Lacerca, A (1993) *Curtición de cueros y pieles*, Editorial Albatros, Buenos Aires.
- Levenspiel, O. (1972) *Chemical reaction engineering*, 2nd ed. Wiley, New York.
- Morris Levin (1997) *Biotratamiento de residuos tóxicos y peligrosos*, Mc Graw-Hill.
- Sobrinho P. Muñoz Marcelo (1982) *Contribucaao ao projeto de sistemas de lagoas aeradas aerobias para o tratamento de esgotos domesticos*, ReV. DAE N° 128, Brasil.

ELIMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES POLARES ORGÁNICOS DE AZUFRE DURANTE LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE CURTIDURÍAS EN UN BIORREACTOR DE MEMBRANA

Thorsten Reemtsma, Britta Zywicki, M. Stüber, Achim Klöpfer y Martin Jekel.

Technische Universität Berlin. Institut für Technischen Umweltschutz, Sekr. KF 4, Strasse des 17 Juni 135, D-10623 Berlín, Alemania.

RESUMEN

Aunque los biorreactores de membrana (BRM) han demostrado su gran potencial para eliminar la materia orgánica tanto de aguas residuales municipales como industriales, su capacidad para eliminar contaminantes polares poco biodegradables no ha sido todavía evaluada. Este es, sin embargo, un aspecto importante para obtener efluentes residuales de calidad adecuada para su reutilización. Se han analizado dos tipos de compuestos orgánicos de azufre polares, sulfonatos de naftaleno y benzotiazoles, mediante cromatografía líquida con ionización de electrospray acoplada a espectrometría de masas (LC-ESI-MS) durante un período de tres semanas en los influentes y efluentes de un biorreactor de membranas (BRM) operado a escala real con un sistema de ultrafiltración externa que trata las aguas residuales de una curtiembre. Mientras los monosulfonatos de naftaleno se eliminaron completamente, la eliminación del disulfonato de naftaleno estuvo limitada a aproximadamente el 40 % y la concentración total de benzotiazoles disminuyó en un 87 %. Los resultados tanto cuantitativos como cualitativos no indicaron una adaptación o una eliminación más completa de estos compuestos aromáticos polares por el BRM si se compara con datos bibliográficos referidos a tratamiento mediante unidades de lodos activos convencionales (LAC). Mientras que las mejoras de calidad en corrientes de agua receptoras para materia orgánica bruta están documentadas y lo mismo se podría esperar para los contaminantes apolares asociados a partículas, los datos obtenidos no proporcionan ninguna indicación de que el BRM mejore la eliminación de contaminantes orgánicos polares poco biodegradables.

1. INTRODUCCIÓN

Los biorreactores de membrana (BRM), que combinan un tratamiento biológico de aguas residuales con la separación por membranas para retener partículas están teniendo cada vez más atractivo. Tanto las aguas residuales municipales como las industriales pueden ser tratadas en esta clase de reactores [1; 2] y sus principales ventajas comparadas con el tratamiento mediante sistemas de lodos activos convencionales (LAC) son su menor producción de lodos, menor impacto ambiental y mayor calidad de los efluentes en términos de turbidez, contenido de bacterias y virus y, ocasionalmente, de material orgánico disuelto.

La principal aplicación de los BRM referenciada en la industria hasta el momento es el tratamiento de aguas residuales muy contaminadas tales como las descargadas de las curtiembres [3] de la industria textil [4] o de aguas residuales aceitosas [5; 6]. Además de mejorar la calidad del agua descargada, el uso de procesos de membranas en el tratamiento aguas residuales (p.ej ósmosis inversa, nanofiltración) puede permitir la reutilización de aguas residuales industriales como agua de proceso e incluso la reutilización indirecta de aguas residuales municipales como agua potable. Se espera, así, que una aplicación más amplia de los procesos con membranas permita reducir el consumo de agua potable.

La influencia de las condiciones de operación en el comportamiento de los BRM han sido investigadas en numerosos estudios, pero la microbiología y la fisiología de estos biorreactores no han sido suficientemente estudiadas [7]. Diversos factores pueden contribuir a reducir el contenido de carbono orgánico de los efluentes de los BRM con respecto al obtenido mediante los procesos convencionales (LAC):

Mineralización más completa de los componentes orgánicos degradables del agua bruta, debido a una menor relación alimentación/concentración de biomasa ya que se opera con concentraciones de biomasa más altas.

Eliminación más eficaz de los compuestos de alto peso molecular menos degradables, debido a una mayor actividad de lisis en el reactor, inducida por concentraciones elevadas de estos compuestos de alto peso molecular, que son rechazados por la membrana de ultrafiltración [8; 9]:

Adaptación de los microorganismos a compuestos menos degradables debido al aumento del tiempo de retención de sólidos (TRS);

Concentraciones menores de productos microbianos solubles (PMS) en el efluente, a medida que tiene lugar el decaimiento celular en el bioreactor y los PMS liberados por este proceso se hidrolizan y son usados, por tanto, como alimento [10].

Aunque el potencial de los BRM para eliminar compuestos orgánicos disueltos está bien documentado en términos de contenido de carbón orgánico disuelto (COD) o de demanda química de oxígeno (DQO), se desconoce todavía, si los BRM son capaces de mineralizar los contaminantes polares de baja masa molecular que en la actualidad no son eliminados en los tratamientos convencionales (LAC).

Conocer este aspecto es importante para evaluar el verdadero potencial de la tecnología BRM y su aplicabilidad en términos de reutilización de agua y para analizar si el tratamiento BRM proporciona una solución a la problemática ambiental relacionada con el uso de ciertos contaminantes persistentes polares.

Se estudia aquí la eliminación de dos clases de productos químicos aromáticos que contienen azufre polar, sulfonatos de naftaleno y benzotiazoles, en un bioreactor de membrana que trata aguas residuales industriales. Se usan estos tipos de compuestos

como sustancias modelo para estudiar la capacidad de eliminación del BRM de compuestos orgánicos apenas degradables en comparación con los procesos convencionales (LAC).

Se han seleccionado estos tipos de compuestos por varios motivos: (a) Ambos son usados con frecuencia en varios procesos industriales y son, por tanto, relevantes en numerosas aguas residuales industriales (11-14) y se encuentran también en aguas residuales municipales (11; 15; 16). (b) Ambos tipos de compuestos forman parte de sustancias, referenciadas como fácilmente degradables en LAC, y de otras que son refractarias al tratamiento. Su eliminación en los BRM puede ser, por tanto bien comparada con los resultados en el proceso LAC en términos de calidad y cantidad; y (c) Ambos son compuestos polares de bajo peso molecular que no son eliminados por adsorción ni tampoco son separados por la propia membrana.

En nuestro grupo se han desarrollado previamente métodos altamente selectivos para el detección de sulfonatos de naftaleno [12] y benzotiazoles [17] en aguas residuales industriales por medio de LC-MS/MS que se utilizan ahora en este estudio.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Instalaciones de tratamiento

Se trabajó en un sistema de tratamiento biológico a escala real en una curtiduría que consta de un biorreactor presurizado acoplado a una unidad de ultrafiltración (Figura 1) en el que se procesaba un promedio de $430 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$ de aguas residuales. El sistema llevaba varios años en operación antes de esta investigación [3]. Este sistema de tratamiento biológico tiene varias etapas previas: una de oxidación del sulfuro de las aguas de la etapa de ribera mediante oxígeno y Mn^{2+} , y otra en la que el cromo de la etapa de curtido se elimina por precipitación a pH 10.

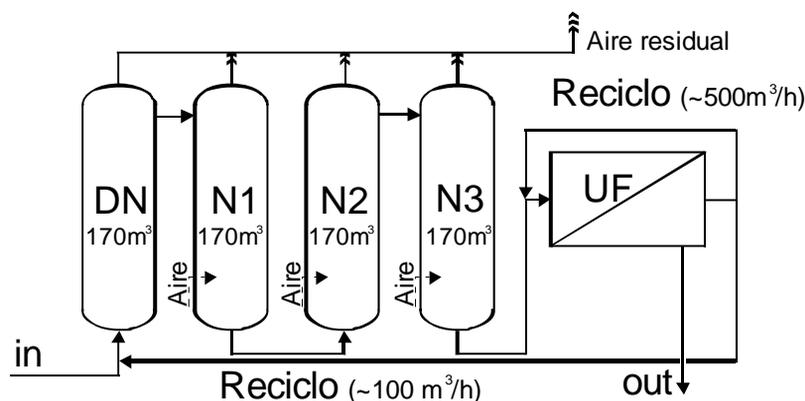


Figura 1: Esquema del tratamiento biológico de aguas residuales de curtiembres con un biorreactor presurizado y una unidad externa de ultrafiltración (DN: Reactor de desnitrificación; N: Reactores de nitrificación).

Los cuatro biorreactores presurizados (1.5-2 bar) están conectados en serie constituyendo un sistema con un volumen total de 680 m³. El primer reactor se opera en condiciones de desnitrificación con un caudal de recirculación promedio de 100 m³ h⁻¹ desde la unidad de membrana, sin que se llegue a alcanzar una nitrificación y desnitrificación completa, siendo la eliminación promedio de nitrógeno de aproximadamente el 86 %. Todos los reactores funcionan a una temperatura de 35-40°C y con un contenido medio de sólidos suspendidos (MLSS) entre 10 - 20 g L⁻¹. El tiempo de retención de sólidos promedio (TRS) fue de 56 d y el tiempo de retención hidráulico (TRH) de alrededor de 1,5 días. La relación promedio alimento/microorganismos en el sistema (razón F/M) fue de 0,14 kg DQO kg⁻¹ MLSS d⁻¹.

Las aguas residuales del reactor se conectan a un equipo de ultrafiltración tubular de flujo cruzado que consta de seis unidades que pueden operarse en paralelo y que están equipadas con membranas con un valor límite nominal de corte de 100000 U y que tienen un área superficial total de membrana de 288 m². Se alcanzó un flujo medio en la membrana de 130 L m⁻² h⁻¹ con un caudal de alimentación de 610 m³ h⁻¹ y una velocidad media de paso por la membrana de 5,6 m s⁻¹. El flujo medio de recirculación, de aproximadamente 500 m³ h⁻¹, se envía a la alimentación del reactor (15 %) y a las aguas residuales (85 %).

2.2 Muestreo, almacenamiento y manejo

Se tomaron muestras compuestas a lo largo de 24 horas de operación de la alimentación del reactor y del efluente durante cuatro semanas (Nov., Dic. 1999; Abr., Dic. de 2000). Las muestras de cada semana se almacenaron a 4°C y se transportaron al laboratorio en un recipiente refrigerado. A su llegada, se midieron pH y conductividad directamente y las muestras, tras ser filtradas en filtros de membrana de 0.45 µm, se almacenaron en un refrigerador. El contenido de carbón orgánico disuelto (COD), absorbancia UV, demanda química de oxígeno (DQO) y las concentraciones de los aniones se determinaron dentro del día siguiente. Las muestras de alimentación se diluyeron 1/200 para las mediciones de COD y DQO, mientras que las aguas residuales se diluyeron 1/10. Para los análisis de benzotiazoles se almacenaron alícuotas de 5 mL congeladas hasta el día de análisis y los sulfonatos de naftaleno se determinaron en las muestras filtradas (0,45 µm) y refrigeradas (4°C) almacenadas no más de una semana.

2.3 Procedimientos analíticos

Parámetros globales: El carbón orgánico disuelto se determinó en las muestras filtradas mediante un analizador LiquiToC (Elementar, Hanau, Alemania). La absorbancia UV se midió con un espectrofotómetro (Lambda 12; Perkin-Elmer, Überlingen, Alemania) y la DQO se midió fotométricamente sobre las muestras filtradas después la oxidación con dicromato con el test rápido HACH (Lange, Düsseldorf, Alemania) después de una dilución apropiada. Los aniones se midieron

por cromatografía de ión supresor después de una dilución 1/10 (nitrito, nitrato, fosfato) o una dilución 1/200 (cloruro, sulfato) mediante un sistema AS 50 (Dionex, Idstein, Alemania).

Microcontaminantes: En las muestras de tres de las cuatro semanas de seguimiento se analizaron los microcontaminantes. El análisis de los sulfonatos de naftaleno se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución con ionización electrospray acoplada a espectrometría de masas (HPLC-ESI-MS/MS). Los sulfonatos se detectaron en modo de ionización negativo, por monitorización de reacción múltiple (MRM) como se ha descrito previamente [12]. Después de una dilución de las muestras de aguas residuales filtradas 1/10, se inyecta directamente una alícuota de 10 μL de volumen en el sistema cromatográfico. La cuantificación se realiza mediante una adición estándar de niveles de concentración de 1, 5, 10, 20, 50 y 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ para las muestras de alimentación y 0,5, 1, 5, 10, 20 y 50 $\mu\text{g l}^{-1}$ para los efluentes del reactor [18].

Benzotiazoles: También fueron analizados por HPLC-ESI-MS/MS. Para esta clase de compuestos químicamente más heterogéneos se usó una serie de métodos con detección MRM en modo de ionización positivo y negativo [17]. Los analitos se cuantificaron mediante un estándar interno con calibración externa. Se usaron volúmenes de muestra de 100 μL para el análisis en el modo positivo, mientras una parte alícuota de 15 μL de muestra se inyectó en el modo negativo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Parámetros de Calidad Generales

Los parámetros medidos en los influentes y efluentes del BRM promediados durante las cuatro semanas de la investigación se resumen en la Tabla 1. Las eliminaciones de DQO y COD fueron aproximadamente de un 95 %. Velocidades de eliminación mayores del 90 % son características en los tratamientos con BRM de aguas residuales industriales, cuando se utilizan membranas de ultrafiltración [p.e. 6; 19]. Se hace notar, que en este estudio se determinó la DQO filtrada, mientras que generalmente se suele determinar la DQO de la muestra homogeneizada incluyendo las partículas. Debido a que los BRM retienen completamente el material particulado, la velocidad de eliminación de este reactor si se refiriese a la DQO homogeneizada sería aún más alta. La eliminación de compuestos aromáticos determinado por absorbancia UV (Abs_{254}) en el BRM fue inferior (84%) que la eliminación de COD; este es un rasgo común a cualquier tratamiento biológico de aguas residuales, debido a que los compuestos aromáticos son generalmente menos susceptibles a la biodegradación que los alifáticos y se encuentran relativamente concentrados.

Tabla 1: Parámetros globales promedios de los cuatro períodos de una semana de investigación (desviación estándar entre paréntesis).

Parámetro	n^1	<u>Alimentación</u>		<u>Efluente</u>		<u>Diferencia</u>	
		Valor promedio	S(x)	Valor promedio	S(x)	(%)	
pH	23	9,2	1,1	7,7	0,4		
DQO ² (mg L ⁻¹)	14	2990	770	180	40	- 2810	- 94
COD (mg L ⁻¹)	23	1200	340	64	15	- 1130	- 95
Abs ₂₅₄ (cm ⁻¹)	23	5,6	2,4	0,9	0,2	- 4,7	- 84
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	23	2680	710	2960	600	280	10
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	23	2250	380	3390	260	1140	51
PO ₄ ³⁻ -P (mg L ⁻¹)	20	720	430	10	13	710	- 99
NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	23	18	21	33	27	15	86

¹ Número de mediciones; ² medida en la muestra filtrada (0,45µm).

Esta disminución global de compuestos orgánicos disueltos y de su fracción aromática ilustra la gran eficacia de eliminación de la tecnología BRM respecto a la materia orgánica global: en un tratamiento de laboratorio con dos etapas anaerobia y aerobia de aguas residuales de una curtiembre con una carga media ligeramente baja (900 mg L⁻¹ de COD y 4.0 m⁻¹ de Abs₂₅₄) las eliminaciones totales fueron considerablemente más bajas, con un 85 % y un 50 % para el COD y la absorbancia UV, respectivamente [20]. Sin embargo, estos resultados han sido los mejores publicados en un tratamiento biológico puro de aguas residuales de curtiembres.

Aunque la menor tasa de crecimiento de la biomasa en un BRM reduce sus requerimientos de nutrientes si se compara con los sistemas LAC [19], se agregó fosfato a las aguas residuales brutas antes del tratamiento, lo que mejoró la eliminación de COD; en efecto todo el fosfato (99 %) fue utilizado por los microorganismos (Tabla 1). Sin embargo, la adición de fósforo debe hacerse

cuidadosamente, ya que un exceso del suministro de fósforo puede disminuir la eficacia de los BRMs; una proporción DQO: P de 10:0,6 suele indicarse como valor típico [21]. La concentración de sulfato aumentó drásticamente durante el tratamiento debido a la oxidación del sulfuro residual de las aguas residuales del pelambre. Las concentraciones de nitrato-N también aumentaron hasta un valor final de 33 mg L⁻¹ en el efluente (Tabla 1).

Las aguas residuales de curtiembres son una mezcla compleja de compuestos biogénicos de las pieles y los productos químicos sintéticos utilizados en el proceso de producción [20]. Los compuestos aromáticos sulfonados [22] y los benzotiazoles [14] son constituyentes bien conocidos en las aguas residuales de curtiembres.

3.2. Sulfonatos de Naftaleno

Los monosulfonatos de naftaleno (MSN) y disulfonatos (DSN) son extensamente utilizados y se descargan en procesos de producción acuosos [12]. Su uso principal es como dispersantes y son productos intermedios en la producción de condensados de formaldehído y naftaleno sulfonado que se usan como plastificantes de hormigón y agentes de curtido sintéticos [23]. Un cromatograma típico de los sulfonatos de naftaleno detectados en el influente y efluente del BRM mediante LC-MS/MS con detección MRM se muestra en la Figura 2.

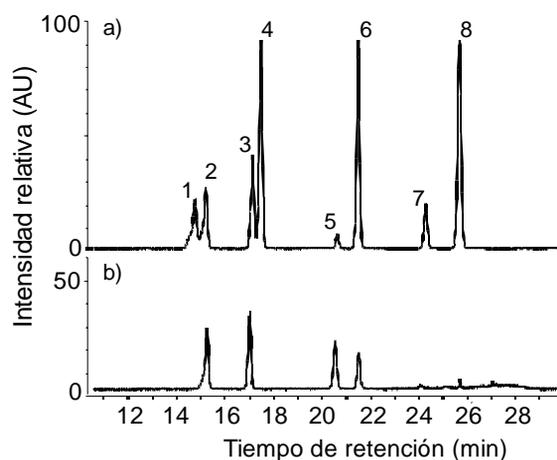


Figura 2: Cromatogramas LC-MS/MS de sulfonatos de naftalenos en a), influente y b), efluente del BRM: 1) 2,6-, 2) 1,5-, 3) 2,7-, 4) 1,6-, 5) NDSA desconocido, 6) 1,7-DSN, 7) 1-, 8) 2-MSN.

Los datos de concentración para todos los sulfonato-naftalenos detectados se indican en la Figura 3. La alta variabilidad de la calidad del influente es característica de los procesos de producción discontinuos en la curtiembre. De los 8,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de

sulfonato de naftaleno en el influente, se eliminó en el BRM el 93 %, alcanzándose una concentración media total en el efluente de $0,64 \mu\text{mol L}^{-1}$. El grado de eliminación del sulfonatos de naftaleno se corresponde por tanto con el encontrado para materia orgánica global (ver arriba).

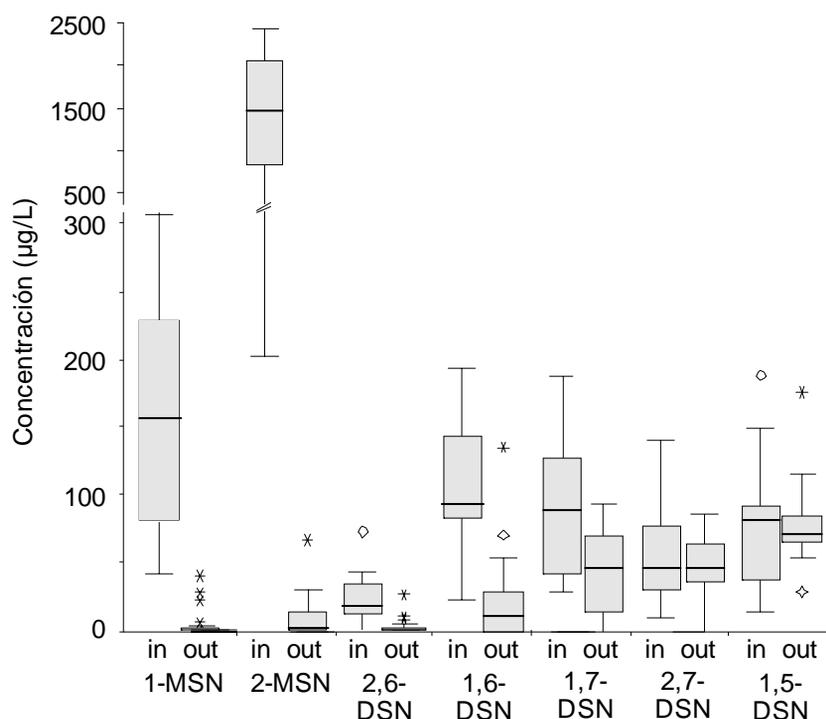


Figura 3: Concentraciones de sulfonatos de naftaleno en el influente y efluente de muestras compuestas formadas diariamente durante tres semanas ($n = 17$). Nótese que el eje de concentraciones tiene dos escalas diferentes; las cajas representan los percentiles 25 a 75 %, y las patillas se extienden a los valores extremos.

La eficacia de eliminación depende fuertemente de la estructura molecular del sulfonatos de naftaleno (Fig. 3). La eliminación de los monosulfonatos se corresponde con un 94 % de la disminución total de la concentración de sulfonatos de naftaleno debido a que el 1 MSN y el 2 MSN se degradaron más de un 99 %. Sin embargo, la concentración total de disulfonatos se redujo solamente hasta un 40 %. De los diversos isómeros, sólo el 2,6- y el 1,6-DSN se eliminan de forma eficaz. El isómero - 1,7 presenta una eficacia de eliminación moderada (44 %), mientras que no se puede observar una disminución significativa para el 1,5- y 2,7-DSN a partir de nuestros datos (Fig. 3).

Esta eliminación biológica variable y parcialmente limitada de DSN corresponde a resultados habitualmente encontrados en ambientes naturales. La eliminación biológica de 1,6- y 2,6-DSN está referenciada en sistemas de filtración a través de arena [24] y en ensayos de laboratorio [25]. Los resultados de la filtración en arenas muestran una eliminación incompleta para el isómero 2,7-DSN [26; 27] y el 1,7-DSN [26]. El 1,5-DSN parece ser el isómero más estable en todos los estudios. Los datos más completos de eliminación de sulfonatos de naftaleno en las LAC de aguas residuales municipales proceden de Altenbach et al. [11; 28]. Ellos investigaron la eliminación de sulfonatos de naftaleno en concentraciones de 2 a 60 $\mu\text{g l}^{-1}$ en aguas residuales con una contribución significativa (15 al 25 %) de una industria textil y con tiempos de retención de lodos de hasta 20 d [28]. En comparación con sus datos el potencial del BRM para eliminar isómeros de sulfonato de naftaleno de las aguas residuales parece ser muy similar a la eliminación en los tratamientos LAC, aunque se observan algunas diferencias con respecto a los 1,7- y 2,7- DSN (Tabla 2).

Tabla 2: Eficacias de eliminación promedias (% de las concentraciones del influente) para monosulfonatos de naftaleno (MSN) y disulfonatos (DSN) en una planta de tratamiento de aguas residuales con tratamiento LAC (una semana; referencia [28]) y el tratamiento en el BRM (tres semanas) tratando aguas residuales de curtiembre.

	MSN		DSN				
	1-	2-	2,6-	1,6-	1,7-	2,7-	1,5-
LAC ^{a)}	100	100	95	96	5	78	4
BRM ^{b)}	> 99	> 99	97	87	44	- ^{c)}	- ^{c)}
BRM 25 ^{d)}	94,7	98,5	31	39	0	0	0
BRM 75 ^{d)}	99,7	100	98,5	99,5	86	40	41

^{a)} Datos de Ref. [28]; ^{b)} basada en los valores medios; ^{c)} diferencias estadísticamente no significativas (Test two-tailed); ^{d)} valores de los percentiles 25 y 75 de la diferencia de concentración entre alimentación y efluente.

A la vista de las condiciones operacionales específicas del BRM podría haberse esperado que este tipo de tratamiento mostrara una mejor eliminación de algún DSN, debido a que un bajo aporte de substrato y una alta edad del lodo (adaptación) deberían favorecer la degradación completa de cierto isómeros como 1,7- y 2,7-DSN. Esto no es, sin embargo, apreciable en los datos obtenidos. A pesar de la variabilidad en la composición de las aguas residuales, los diversos isómeros DSN se introdujeron en el reactor durante todo el período de operación, de modo que no se espera que la

variabilidad de la composición de las aguas residuales haya obstaculizado la adaptación a estos sustratos. Es significativo que no haya podido encontrarse ninguna indicación en la bibliografía de que un mayor TRS en el BRM conduzca a la esperada adaptación y una mejora en la eliminación de contaminantes polares

3.3. Benzotiazoles

Los derivados de los 2-mercaptobenzotiazol (MBT) tales como el 2-tiocyanometiltiobenzotiazol (TCMTB) se usan como fungicidas en el proceso de curtido [14]. El uso principal del MBT y sus derivados es como aceleradores de vulcanización en la producción de caucho, pero hay otras muchas aplicaciones que hacen que estos compuestos sean componentes frecuentes en muchas aguas residuales industriales [13; 14] y municipales [15; 16].

Al contrario de los sulfonatos de naftaleno mencionados anteriormente, los benzotiazoles investigados aquí no son todos ingredientes activos de procesos de producción, si no productos de transformaciones químicas y microbianas (Figura 4). Por ejemplo, el MBT es un producto de la hidrólisis principal de TCMTB, mientras que el metiltiobenzotiazol (MTBT) se ha demostrado que proviene de la metilación microbiana del MBT [14]. Sólo recientemente, el 2-hidroxibenzotiazol (OHBT) se sabe que es un producto intermedio en la mineralización de benzotiazol (BT) mediante cultivos bacterianos puros [29] (Fig. 4).

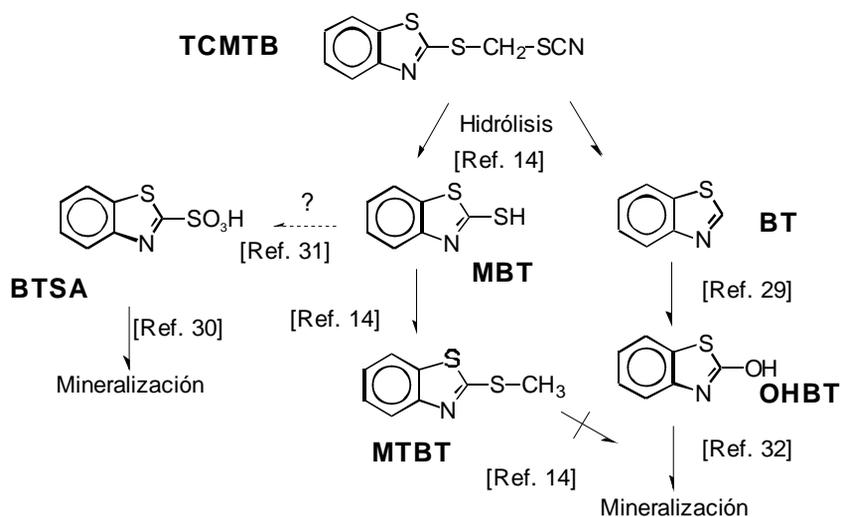


Figura 4: Esquema de transformación del benzotiazol obtenido de experimentos de laboratorio con cultivos mixtos (14; 30; 31; 32) y puros [29].

En la Figura 5 se muestran las concentraciones de los diversos benzotiazoles en el influente y efluente del reactor durante un período de tres semanas. La concentración total media en la alimentación es de hasta $3.7 \mu\text{mol L}^{-1}$; con un promedio del 87 % eliminado en el tratamiento BRM, con concentraciones en el efluente de $0,5 \mu\text{mol/L}$. Tanto las concentraciones como el grado de eliminación son muy distintos para los diferentes compuestos. El MBT es el compuesto dominante en las aguas residuales brutas (95 % de la concentración total) y se elimina casi completamente (el 99,9 %) en el tratamiento en el BRM. Sin embargo, una parte de esta “eliminación” parece deberse a su oxidación al correspondiente ácido benzotiazol-2-sulfónico (ABTS), ya que su concentración aumenta considerablemente desde una concentración promedio de $29 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas residuales de entrada hasta $85 \mu\text{g/L}$ en el efluente del reactor (Fig. 5). Allí, el ABTS constituye el 80 % de la concentración total de benzotiazoles. El BT se elimina solamente en un 37 %, mientras que no se detectó ningún cambio significativo en las concentraciones del 2-amino-benzotiazol (ABT), el OHBT y el MTBT. Sorprende la existencia de BTSA y BT en las aguas residuales del reactor, debido a que el BT es fácilmente degradable y el OHBT es un producto intermedio en esta degradación [29]. Se ha descrito incluso que el BTSA se degrada mediante cultivos mixtos [30; 31].

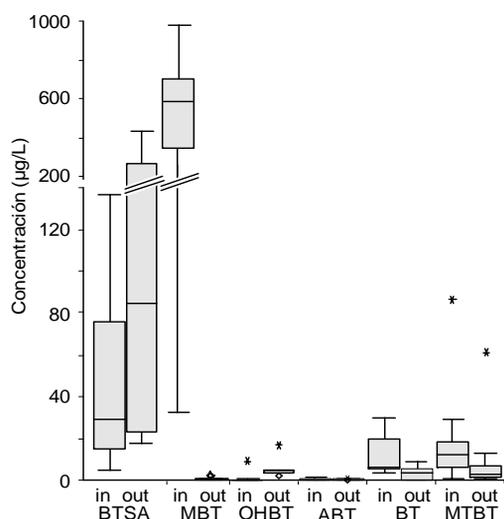


Figura 5: Concentraciones en los influentes y efluentes del BRM de Benzotiazoles en muestras compuestas diarias de tres semanas ($n = 12-20$). Nótese que el eje de concentración tiene dos escalas diferentes; véase en la Fig. 3 el significado de los diagramas.

Los datos de la bibliografía que permitirían una comparación con el tratamiento LAC de Benzotiazoles son escasos. Los únicos datos disponibles proceden de un tratamiento de aguas residuales anaerobio-aerobio piloto de dos etapas de una curtiembre [14]. Comenzando con concentraciones promedias de alimentación de aguas residuales comparables a las de este estudio ($8 \mu\text{mol L}^{-1}$ y $3,4 \mu\text{mol L}^{-1}$) se alcanzaron eliminaciones del 80 % y el 72 % para aguas residuales de dos curtiembres diferentes mediante este tratamiento en dos etapas. En ese estudio, MBT, BT y MTBT eran los componentes más importantes de las aguas residuales tratadas aeróbicamente. Considerando las concentraciones totales, el potencial de eliminación para los benzotiazoles en el BRM es comparable, aunque significativamente mejor que el indicado previamente para un sistema LAC.

3.4. Implicaciones para calidad de las aguas superficiales

A pesar del gran potencial del BRM para eliminar la materia orgánica global de aguas residuales industriales los datos obtenidos para los sulfonatos de naftaleno y benzotiazoles no indican una mejora en la degradación de contaminantes orgánicos polares de “biodegradabilidad frontera” si se compara con la obtenida mediante LAC. Ni se observaron fenómenos de adaptación que habrían conducido a la degradación de analitos que no se eliminaban en los sistemas LAC, ni tampoco se percibió cualquier otro efecto positivo asociado a una menor alimentación, de modo que algún compuesto se eliminase más que mediante un tratamiento LAC. Sin embargo, los datos disponibles para esta comparación no provienen de un tratamiento LAC en paralelo. Por esta razón han tenido que utilizarse datos bibliográficos de un tratamiento de aguas residuales municipales (sulfonatos [11; 28]) o de un tratamiento a escala de laboratorio (Benzotiazoles [14]).

En base a estos resultados no se obtuvo ninguna evidencia de que el uso de BRM para el tratamiento de aguas residuales permita eliminar la descarga de contaminantes polares poco degradables en los cursos del agua y su distribución en el medio acuático. Esto contrasta claramente con el comportamiento de los contaminantes apolares que están asociados con el material particulado y son, por tanto, retenidos mediante ultrafiltración.

Puede cuestionarse sin embargo, si la fracción de materia orgánica global que se elimina de modo más eficazmente con el BRM que con el LAC podría también alcanzarse mediante la capacidad de autodepuración de las aguas superficiales receptoras. En este caso los BRM pueden ayudar a la posterior reducción del consumo de oxígeno en las aguas receptoras y por tanto, mejorar la calidad de las aguas superficiales a escala local. Pero el BRM no sería capaz, entonces, de contribuir a una mejora global de la calidad de las aguas por evitar la descarga de contaminantes polares. Se necesitan investigaciones adicionales para dilucidar totalmente estos aspectos, posiblemente con sistemas de membranas sumergidas que están siendo usados cada vez más y que evitan el estrés de la biomasa.

4. AGRADECIMIENTOS:

Se agradece a la curtiduría y a los ingenieros responsables de la planta de tratamiento de aguas residuales (ITG, Gomaringen, Alemania) su amable cooperación. Se agradece igualmente el apoyo financiero del Consejo de Investigación Alemán (DFG, Bonn) al proyecto SFB 193 (TP A14) y a la Unión Europea por la subvención al proyecto N° ERB IC18*CT98-0286 en el marco INCO/DC.

5. REFERENCIAS:

- [1] Van Dijk, L.; Roncken, G.C.G. *Water Sci. Technol.* 1997, 35 (18), 35-41.
- [2] Visvanathan, C.; Ben Ami, R.; Parameshwaran, K. *Critic. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2000, 30, 1-48.
- [3] Krauth, K. *Water Sci. Technol.* 1996, 34 (3-4), 389-394.
- [4] Rozzi, A.; Malpei, F.; Bianchi, R.; Mattioli, D. *Water Sci. Technol.* 2000, 41 (10-11), 189-195.
- [5] Zaloum, R.; Lessard, S.; Mourato, D.; Carriere, J. *Water Sci. Technol.* 1994, 30 (9), 21-27.
- [6] Knoblock, M.D.; Sutton, P.M.; Mishra, P.N.; Gupta, K.; Janson, A. *Water Environ. Res.* 1994, 66, 133-139.
- [7] Rosenberger, S.; Witzig, R.; Manz, W.; Szewzyk, U.; Kraume, M. *Water Sci. Technol.* 2000, 41 (10-11), 269-277.
- [8] Confer, D.R.; Logan, B.E. *Water Res.* 1997, 31, 2137-2145.
- [9] Cicek, N.; Franco, J.P.; Suidan, M.T.; Urbain, V.; Manem, J. *Water Environ. Res.* 1999, 71, 64-70.
- [10] Confer, D.R.; Logan, B.E. *Water Res.* 1997, 31, 2127-2136.
- [11] Altenbach, B.; Giger, W. *Anal. Chem.* 1995, 67, 2325-2333.
- [12] Storm, T.; Reemtsma, T.; Jekel, M. *J. Chromatogr. A.* 1999, 854, 175-185.
- [13] Jungclaus, G.A.; Games, L.M.; Hites, R.A. *Anal. Chem.* 1976, 48, 1894-1896.
- [14] Reemtsma, T.; Fiehn, O.; Kalnowski, G.; Jekel, M. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 478-485.
- [15] Clark, L.B.; Rosen, R.T.; Hatman, T.G.; Alaimo, L.H.; Louis, J.B.; Hertz, C.; Ho, C.-T.; Rosen, J.D. *Res. J. Wat. Poll. Control Fed.* 1991, 63, 104.
- [16] Paxeus, N. *Water Res.* 1996, 30, 1115-1122.
- [17] Reemtsma, T. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2000, 14, 1612-1618.

- [18] Stüber, M.; Reemtsma, T. In *Anwendung der LC-MS. in der Wasseranalytik*. Kornmüller, A., Reemtsma, T., Eds.; Techn. Univ. Berlin: Berlin, 2001, pp 157-171.
- [19] Scholz, W.; Fuchs, W. *Water Res.* 2000, 34, 3621-3629.
- [20] Reemtsma, T.; Jekel, M. *Water Res.* 1997, 31, 1035-1046.
- [21] Cicek, N.; Franco, J.P. ; Suidan, M.T. ; Urbain, V. *J. Environ. Eng.-ASCE* 1999, 125, 738-746.
- [22] Reemtsma, T.; Jekel, M. *J. Chromatogr.* 1994, 660, 199-204.
- [23] Wolf, C.; Storm, T.; Lange, F.T.; Reemtsma, T.; Brauch, H.-J.; Eberle, S.H.; Jekel, M. *Anal. Chem.* 2000, 72, 5466-5472.
- [24] Lange, F.T. ; Wenz, M.; Brauch, H.-J. *J. High Res. Chromatogr.* 1995, 18, 243-252.
- [25] Da Canalis, C.; Krull, R.; Hempel, D.C. *gwj, Wasser-Abwasser* 1992, 133, 226-230.
- [26] Lange, F.T.; Redin, C.; Brauch, H.-J.; Eberle, S.H. *Vom Wasser* 1998, 90, 121-134.
- [27] Neitzel, P.L.; Abel, A.; Grischek, T.; Nestler, W.; Walther, W. *Vom Wasser* 1998, 90, 245-271.
- [28] Altenbach, B. *Determination of substituted benzene- and naphthalenesulfonates in wastewater and their behaviour in sewage treatment*. PhD thesis; EAWAG/ETH, Zürich, Switzerland, 1996.
- [29] Besse, P.; Combourieu, B.; Boyse, G.; Sancelme, M.; de Wever, H.; Delort, A.-M. *Appl. Environ. Microbiol.* 2001, 67, 1412-1417.
- [30] Mainprize, J.; Knapp, J.S.; Callely, A.G. *J. Appl. Bacteriol.* 1976, 40, 285-291.
- [31] De Wever, H.; Verachttert, H. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1994, 42, 623-630.
- [32] De Vos, D.; De Wever, H.; Verachttert, H. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1993, 39, 622-626.

APLICACIÓN DE BIORREACTORES SECUENCIALES DE MEMBRANA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS DE RIBERA

Jose Manuel Martínez, Andrea Goltara y Ramón Méndez

Departamento de Ingeniería Química

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Rúa Lope Gómez de Marzoa, s/n. E-15782 Santiago de Compostela

1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se compara la operación de un reactor biológico secuencial de membranas (MSBR) con un reactor biológico secuencial (SBR) convencional para el tratamiento de las aguas de ribera de una industria de curtidos.

Se pretenden estudiar los posibles problemas de operación y las ventajas o desventajas de la utilización de membranas frente a un tratamiento biológico convencional. Más detalles se pueden ver en trabajos previos (Goltara *et al.*, 2003 y Martínez *et al.*, 2003).

El SBR es un sistema discontinuo que opera en etapas: en un único tanque tienen lugar las fases de alimentación, reacción, sedimentación y vaciado. Esto le confiere una mayor flexibilidad puesto que es posible ajustar fácilmente el tiempo de reacción y el volumen de reactor empleado en función de las condiciones del influente. Además se opera durante una gran parte del tiempo con concentraciones elevadas de sustrato, permitiendo en muchos casos alcanzar velocidades de eliminación superiores al sistema convencional en continuo. En un SBR es también más sencilla la selección de una comunidad microbiana robusta que mantenga altos rendimientos durante las puntas de concentración, al estar habituadas estas poblaciones a cambios periódicos en la concentración de sustrato.

El acoplamiento de una membrana a un reactor discontinuo secuencial presenta la ventaja de controlar totalmente la retención de la biomasa en el reactor independientemente de la sedimentabilidad del fango. Existe pues la posibilidad de mantener una concentración de biomasa más elevada que en un reactor convencional, pudiéndose conseguir por tanto velocidades de reacción por unidad de volumen mucho más elevadas. Otro aspecto importante es que en estos sistemas, la degradación de compuestos recalcitrantes se ve favorecida gracias a un tiempo individual de permanencia en el reactor mucho más prolongado.

El efluente del proceso de ribera de una fábrica de curtidos utilizado tiene una alta carga orgánica con un elevado contenido de materia en suspensión y una importante fracción recalcitrante. Se estudiará la viabilidad del tratamiento biológico de esta agua residual y las ventajas que presenta la utilización de membranas en dicho tratamiento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Equipo experimental

El equipo experimental (Figura 1) está formado por dos reactores cilíndricos, de 3,5 litros de volumen útil cada uno, de forma alargada (12 cm de diámetro y 35 cm de alto).

La agitación se realiza con dos agitadores mecánicos, operados a 310 rpm.

La aireación se hace con aire a un caudal variable y distinto en los dos reactores en el rango 30-50 L/h. El circuito de aireación está compuesto de rotámetros para la medición del caudal de aire, electroválvulas para controlar la intermitencia del flujo y difusores porosos, uno en cada reactor.

La alimentación a los reactores y el vaciado del reactor sin membrana se realiza mediante bombas peristálticas. Todos los equipos se controlan mediante un controlador lógico programable (PLC).

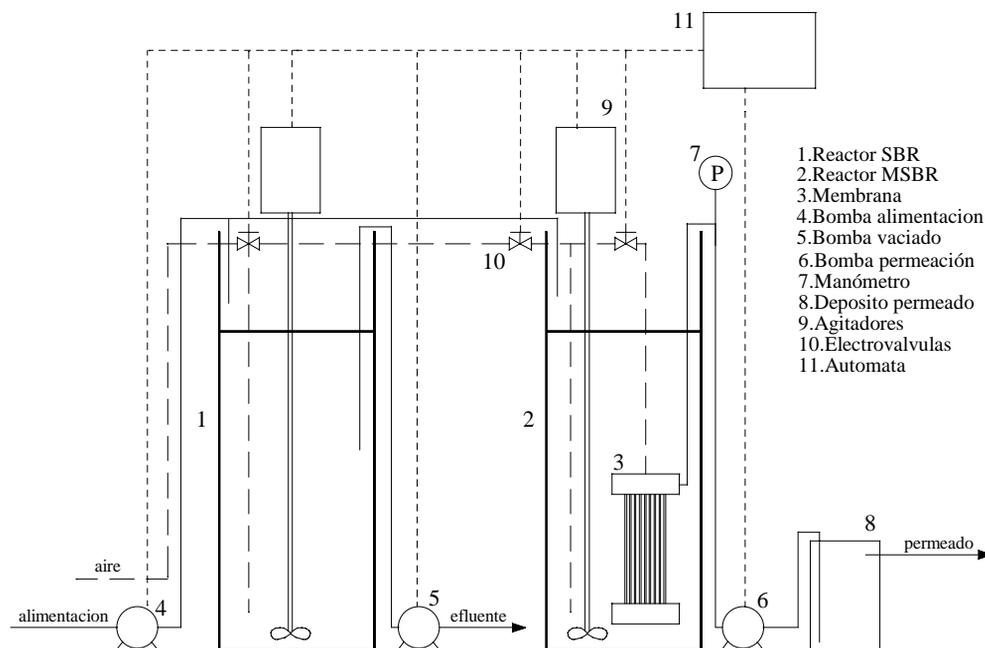


Figura 1: Montaje experimental

Uno de los reactores (MSBR) está equipado con una membrana de fibra hueca ZW1 (Zenon Environmental, Inc.) de 0,04 μm de tamaño de poro y 0,1 m^2 de superficie. La porosidad absoluta de la membrana es de 0,1 μm . El flujo de permeado es radial, del

exterior al interior de la fibra, y se desarrolla gracias a una depresión aplicada al cabezal del módulo con una bomba peristáltica, siendo la máxima presión transmembrana a la que se puede operar 80 kPa.

El módulo ZW1 está equipado con un aireador en su base, al fin de retardar la formación de una capa de lodo alrededor de las fibras, gracias al flujo vertical de las burbujas y a la turbulencia que se produce. Para eliminar los sólidos que pueden obturar los poros de la membrana se efectúa también un contralavado cíclico con el mismo permeado, invirtiendo el sentido de rotación de la bomba. La membrana necesita un lavado manual periódico con agua, seguido por un lavado químico, consistente en la inmersión durante 12 horas en una solución diluida de NaHClO.

2.2. Operación de los reactores

Ambos reactores se operan de modo discontinuo, con ciclos de 8 horas cada uno, realizándose por lo tanto 3 ciclos cada día, con las secuencias que se muestran en la tabla 2.2:

Tabla 1: Ciclos de operación

	MSBR	SBR
Alimentación	20'	20'
Aireación	4h45'	4h45'
Etapa no aireada	1h15'	1h15'
Reaireación	30'	30'
Permeación	1h10'	
Sedimentación		1h00'
Vaciado		10'

Los ciclos de los dos reactores son prácticamente iguales, siendo la única diferencia la etapa de descarga del efluente: en el SBR tradicional se efectúa mediante una fase de sedimentación del lodo activo y un posterior vaciado de parte del sobrenadante; en el MSBR se efectúa filtrando el lodo a través de la membrana. En cada ciclo de ambos reactores se vacía 1/3 del volumen total, por lo que el tiempo de retención hidráulica (TRH) en ambos reactores es de 24 horas.

Los objetivos de cada etapa son los siguientes:

Alimentación.- Se realiza en 20 minutos. En este tiempo se alimenta el volumen correspondiente a la tercera parte del reactor. Durante esta fase los reactores están agitados, la aireación está apagada. Debido al carácter anóxico de esta etapa y a la

adición de materia orgánica, en esta etapa tendrá lugar la desnitrificación de parte del nitrato presente en el reactor.

Aireación.- Es la etapa más larga del proceso (4h 45'). En esta etapa se espera conseguir la nitrificación completa del amonio existente en el agua residual y la oxidación de gran parte de la materia orgánica.

Etapa no aireada.- En esta etapa se pretende lograr condiciones anóxicas y la desnitrificación del agua residual con el carbono todavía presente.

Reaireación.- Es una etapa corta de aireación destinada a eliminar los compuestos orgánicos eventualmente presentes al final de la etapa anóxica.

Permeación del MSBR.- En esta etapa se produce la extracción del efluente del reactor MSBR a través de la membrana, mediante la succión realizada por una bomba peristáltica. Durante esta etapa se activa también la aireación de la membrana para disminuir su ensuciamiento y por lo tanto mejorar la permeación. Dicho período de aireación constituye la principal diferencia entre los ciclos de los dos reactores. La aireación de la membrana se efectúa con un caudal elevado comparado con el volumen del reactor (180-240 L/h), pero con burbujas de tamaño muy elevado, por lo que la transferencia de oxígeno es relativamente baja. La bomba de permeación está sometida a un ciclo cerrado de permeación y contralavado. Este contralavado consiste en bombear parte del permeado hacia el interior de las fibras de la membrana, para realizar una limpieza de las mismas. Para ello la bomba de permeación ha de poder invertir el giro en un intervalo de tiempo relativamente corto (2'30" de permeación y 45" de contralavado), lo que se consigue sin problemas mediante una bomba que opera con corriente continua. El caudal de permeación es aproximadamente constante, de 1 L/h (10 L/h m²).

Sedimentación y vaciado del reactor SBR.- Paralelamente a la etapa de permeado en el MSBR, se realizan en el SBR las etapas de sedimentación y vaciado de efluente:

i) *Sedimentación.*- En esta etapa tiene lugar la sedimentación de los fangos. Tiene una hora de duración para garantizar una buena sedimentación y controlar la salida de la biomasa.

ii) *Vaciado.*- En la etapa de vaciado se retira el efluente decantado mediante una bomba peristáltica.

Durante toda la operación no se purgó lodo de los reactores por lo que el tiempo de retención de sólidos (SRT) en el reactor sería teóricamente infinito. Sin embargo para las determinaciones analíticas se extrajeron aproximadamente 10 mL/día, por lo que se estima un tiempo de retención de sólidos en los reactores de aproximadamente 400 días.

3. RESULTADOS

3.1. Características del agua residual.

Las aguas residuales industriales procedentes del proceso de ribera presentan una elevada variabilidad debido a dos razones principales: se trata de un proceso, en el que se emplean secuencialmente numerosos productos químicos y es un proceso discontinuo, lo que hace que la composición del agua residual sufra grandes variaciones a lo largo del tiempo.

La caracterización del agua residual recogida en la planta puede verse en la tabla 2, donde se representan los rangos de variación de los diversos parámetros.

Dada la gran variabilidad de las aguas observada en los primeros días de operación, se optó por recoger el agua residual en el momento de máxima concentración y mediante dilución obtener aguas de alimentación a los reactores con concentraciones controladas con el fin de poder interpretar los resultados de forma adecuada.

Tabla 2: Caracterización del agua de ribera.

Compuesto	Rango de Concentración
Sólidos en Suspensión Totales (mg/L)	0,40 – 1,72
Sólidos en Suspensión Volátiles (mg/L)	0,33 – 1,15
DQO total (mg/L)	732 – 1576
DQO soluble (mg/L)	320 – 1280
DBO/DQO soluble	0,33 – 0,96
NTK (mg/L)	52 – 165
Sulfuros (mg/L)	0,0 – 0,5
Sulfatos (mg/L)	510 – 1220
Cloruros (mg/L)	900 – 2500
Orto-P (mg/L)	0,0 – 1,7

3.2. Operación de los reactores.

Los principales resultados obtenidos en el período de operación de 150 días, tanto de la operación en continuo como los ensayos dinámicos realizados son los siguientes:

Cargas volumétricas de entrada.

En la figura 2 se pueden observar las cargas volumétricas de materia orgánica (total y soluble) y nitrógeno aplicadas al sistema. La composición del influente utilizado fue muy variable durante los primeros cuarenta días. Posteriormente, se consiguieron unas condiciones de entrada bastante estables al seguir la estrategia antes indicada.

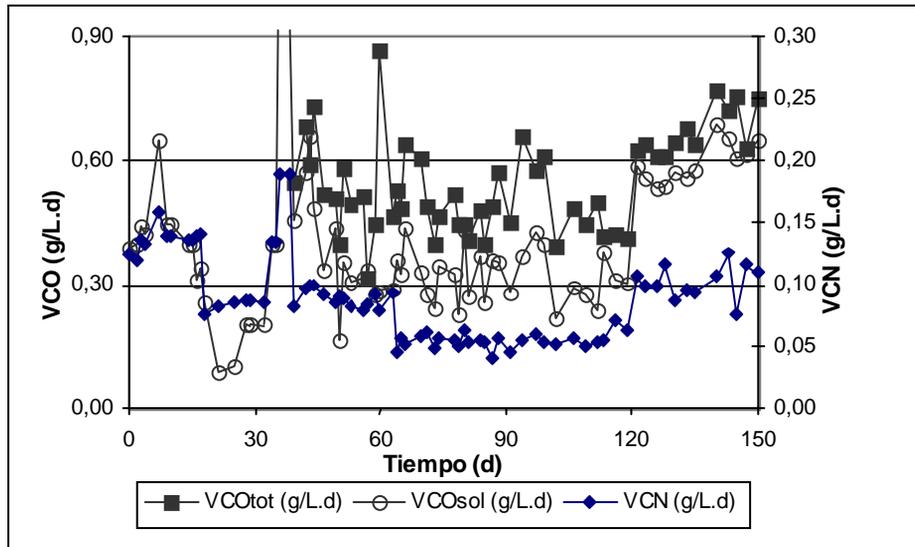
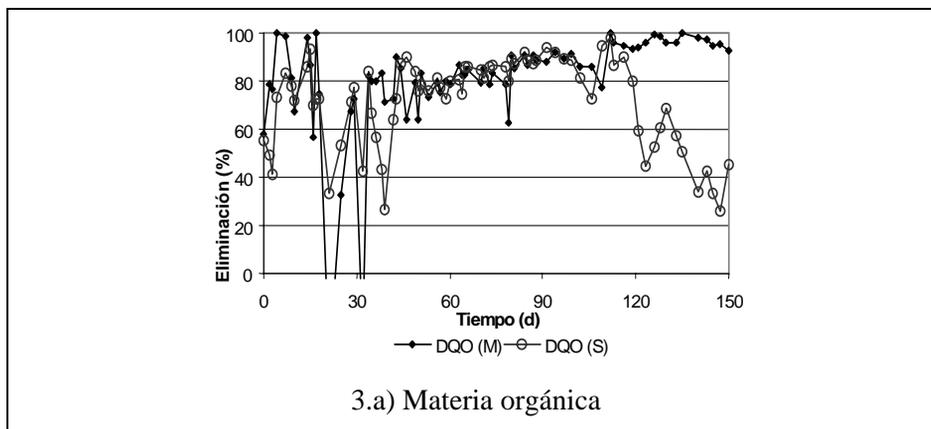


Figura 2: VCO y VCN aplicadas en ambos reactores.

Eficacias de eliminación.

En la figura 3 se presenta la eficacia de eliminación de materia orgánica, medida como DQO (Figura 3.a) y del nitrógeno amoniacal y total (Figura 3.b) a lo largo de los 150 días de operación.



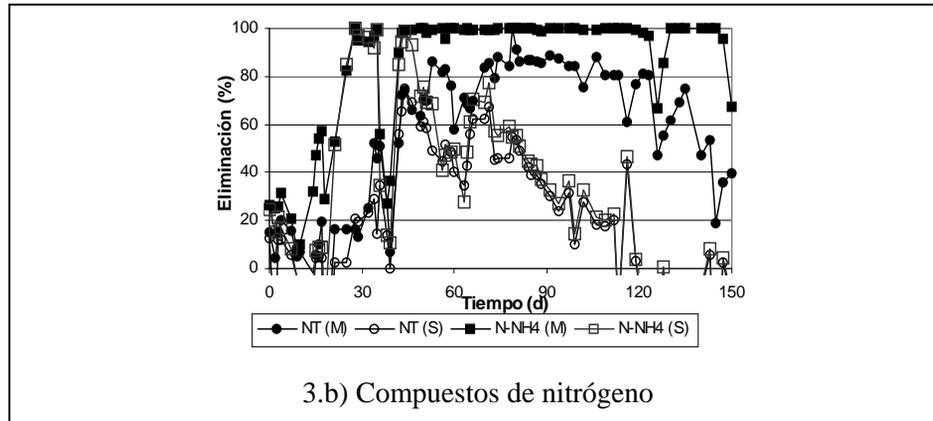
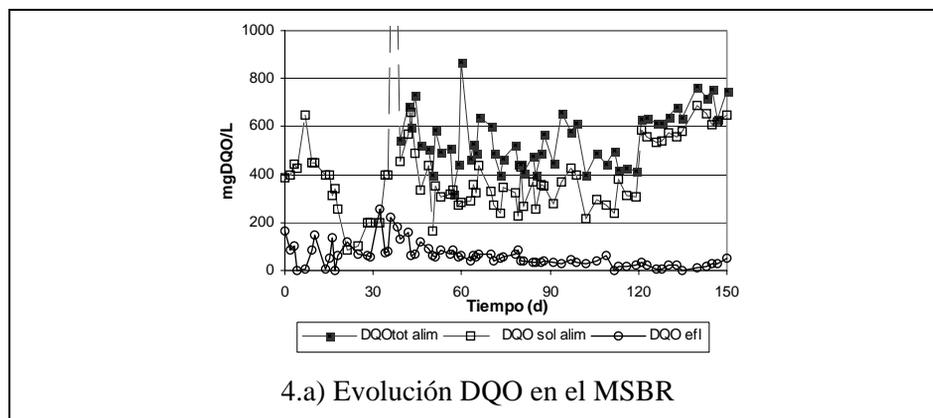


Figura 3: Eficacias de eliminación de DQO y de los Compuestos de nitrógeno. (M = Reactor MSBR // s = Reactor SBR)

Degradación de la materia orgánica.

Se representa en la figura 4 la evolución de la materia orgánica, en términos de DQO soluble y total en influente y efluente, aunque lógicamente en el reactor MSBR únicamente se presentan datos de DQO soluble en el efluente. Se observa que en el MSBR los valores de DQO en el efluente son siempre bastante bajos. En el SBR la materia orgánica soluble en el efluente también permanece generalmente en valores bajos, a excepción del momento en que se aumenta la carga orgánica, lo que provoca un aumento en la concentración de materia orgánica a la salida del reactor. Estos resultados se discutirán posteriormente



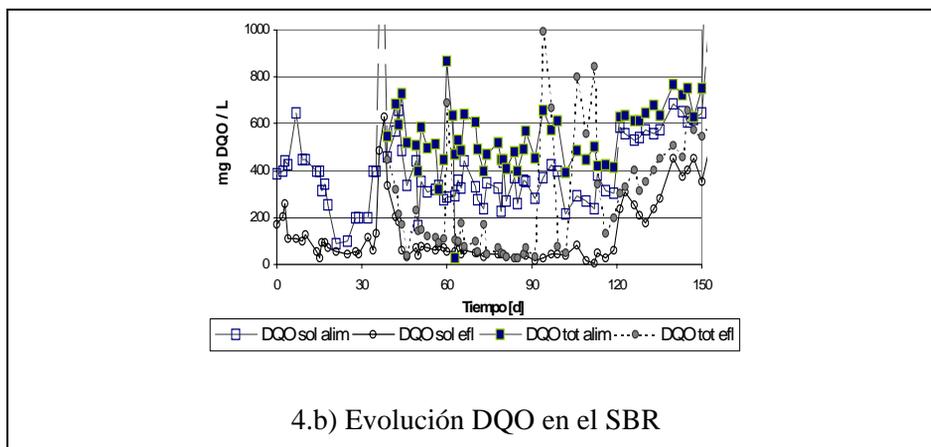
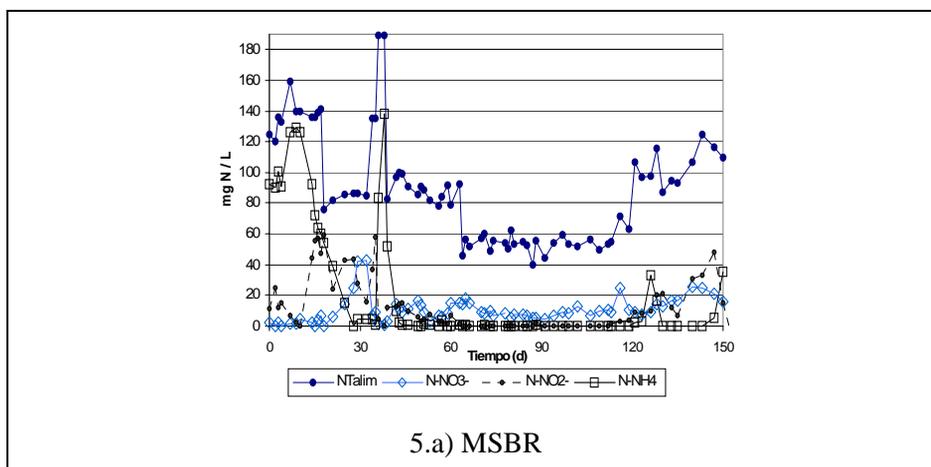


Figura 4: Evolución de la DQO en ambos reactores

Transformaciones de los compuestos de nitrógeno.

En la figura 5 se representa la evolución a lo largo de los 150 días de operación del nitrógeno total alimentado así como de las distintas formas de nitrógeno en el efluente, (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-). Se observa que en el MSBR la nitrificación fue prácticamente completa, después de unos primeros 40 días de oscilación, mientras que en el SBR no se alcanzaron valores estables durante toda la investigación. En el MSBR se llegaron a alcanzar valores de eliminación de nitrógeno total próximos al 90%, si bien durante los períodos de aumento de carga nitrogenada se produjo un aumento en la concentración de los compuestos de nitrógeno a la salida.



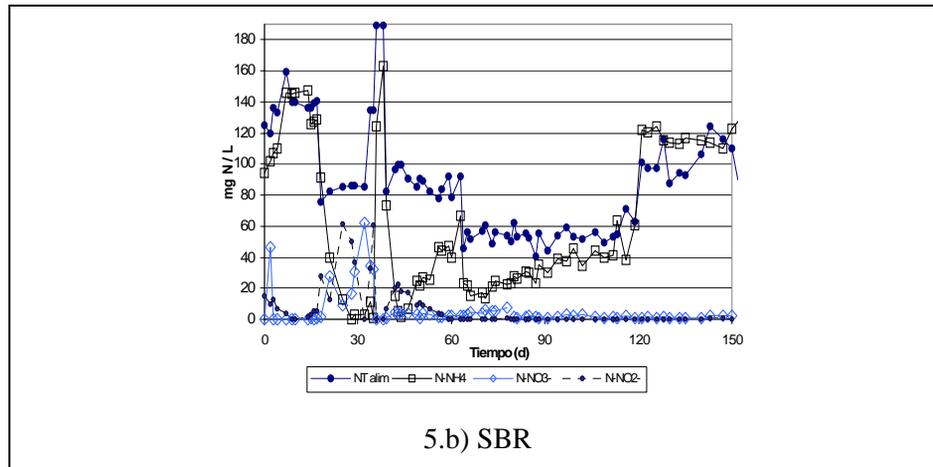


Figura 5: Evolución de los compuestos de nitrógeno a) MSBR, b)SBR

Evolución de la biomasa.

Concentraciones de sólidos en suspensión.- Se realizó el seguimiento periódico del contenido de sólidos en suspensión volátiles (SSV) que se presenta en la figura 6. También se controló la relación SSV/SST, observándose que dicha relación ascendió desde 0,8 a valores ligeramente superiores a 0,9. La evolución de SSV en ambos reactores siguió un comportamiento similar hasta el día 80 aproximadamente, momento en el que la concentración de SSV en el MSBR aumenta hasta valores próximos a 9 g/L y en el SBR decae hasta valores cercanos a 1 g/L.

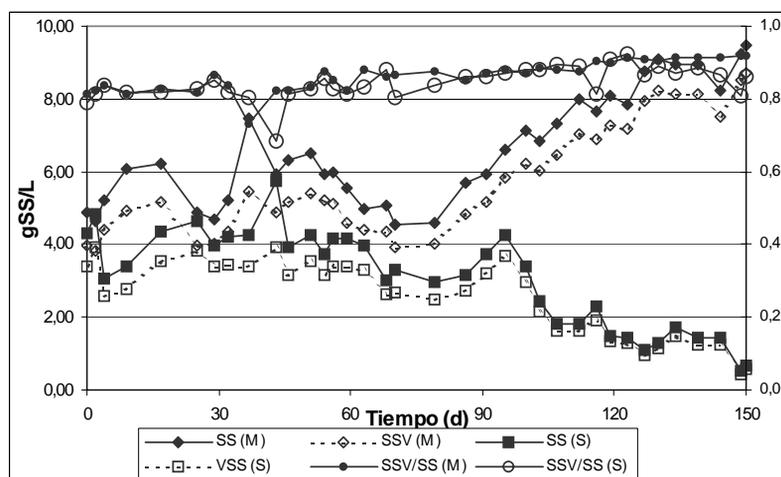


Figura 6: Evolución de los sólidos en suspensión y la fracción volátil en ambos reactores.

Productividad de biomasa (Y).- Los rendimientos de producción de biomasa ($\text{gSSV/gDQO}_{\text{asimilada}}$) obtenidos en el reactor de membrana se presentan en la figura 7. La DQO asimilada por la biomasa se calculó a partir de la DQO a la entrada y la del efluente. Los valores de productividad se mantuvieron siempre por debajo de 0,12 gSSV/gDQO , llegándose a alcanzar valores mínimos de 0,08 gSSV/gDQO .

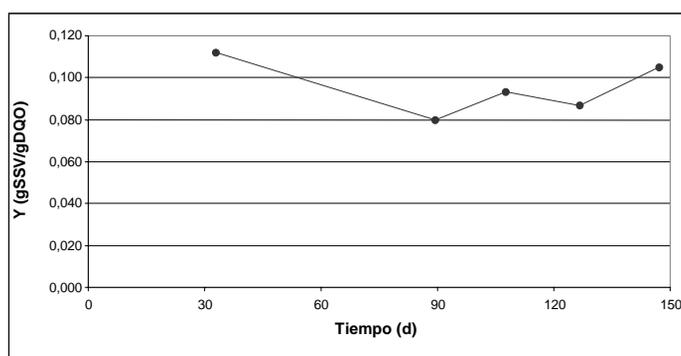


Figura 7.: Evolución de la productividad en el reactor de membrana.

4. DISCUSIÓN

4.1 Características del agua residual.

Como se indicó anteriormente, el agua residual empleada para alimentar el reactor presentó una gran variabilidad, debido a las características del proceso de ribera, que genera descargas discontinuas de agua residual. En la fábrica se realizaban normalmente dos descargas al día, con las consiguientes puntas de concentración a la salida del tanque de oxidación de sulfuros.

La gran variabilidad observada es común a todas estas instalaciones. Rivela et al. (2002) realizó una amplia caracterización de las distintas corrientes presentes en una industria de curtidos chilena. Otros autores reflejan las grandes oscilaciones que existen en las aguas residuales de curtidos (Jochimsen et al., 1997; Genschow et al., 1996; Tünay et al., 1995).

4.2 Operación de los reactores

Cargas volumétricas de entrada.

Después de las variaciones en la carga que se produjeron durante los 40 primeros días, se aplicó en ambos reactores una carga orgánica estable en torno a 0,5 $\text{gDQO/L}\cdot\text{d}$ entre los días 40 y 120. La carga de amonio se mantuvo en 0,09 $\text{gNTK/L}\cdot\text{d}$

entre los días 40 y 70 y en valores próximos a 0,06 gNTK/L·d hasta el día 120. A partir del día 120 y a la vista de las buenas eficacias de eliminación, se aumentó la carga orgánica hasta 0,7-0,8 gDQO/L·d y la carga nitrogenada a valores de 0,11 gNTK/L·d.

Eliminación de materia orgánica.

La eliminación de materia orgánica osciló bastante en ambos reactores durante los primeros 45 días de operación. Esta variación se debe a la variabilidad en la composición del agua de entrada, que no se pudo controlar al principio de la operación y a la adaptación de la biomasa al agua residual. La eliminación de materia orgánica en ambos reactores también se vió afectada por puntas en la carga durante los días 39 y 40 de operación. (Figuras 3a, 4a).

A partir del día 45, la eliminación de materia orgánica soluble fue muy similar en ambos reactores, evolucionando de un 80 a un 90% en el día 100 de operación. En este punto de operación se puede observar una disminución de la eficacia de eliminación en ambos reactores (Figura 3a), siendo algo más acusada en el SBR convencional. Esta disminución no se debe a un empeoramiento de la calidad del efluente, (Figuras 4a, 4b), sino a que se produjo una disminución en la carga orgánica del influente a pesar de que la concentración del efluente permanece prácticamente constante.

A partir del día 116, las eficacias de eliminación difieren notablemente. Mientras que en el MSBR dicha eficacia aumenta hasta valores cercanos al 100%, en el SBR convencional disminuye hasta valores próximos al 40 % e incluso puntualmente inferiores.

La disminución en la eficacia puede explicarse por dos causas: una primera sería el aumento que se produce en la carga orgánica prácticamente a partir de ese momento, siendo incapaz el SBR de amortiguar dicho aumento. La otra causa, más probable, es que debido al lavado de biomasa que se ha ido produciendo en el reactor por la mala sedimentación del lodo, la concentración de biomasa disminuyó en gran medida (hasta valores próximos a 1 g/L.) Esta cantidad de biomasa no es suficiente para realizar una adecuada depuración del efluente, obteniéndose cada vez eficacias más bajas. Observando la figura 4b, se puede ver que existen valores puntuales muy elevados de la DQO total del efluente. Estos valores se corresponden claramente con los lavados de biomasa que se producían en el reactor.

En el reactor con membrana, sin embargo, el aumento de la carga orgánica no tuvo repercusión sobre la eficacia de eliminación.

En la bibliografía se han referenciado estudios similares de tratamiento biológico de aguas de ribera. Jochimsen et al. (1997) alcanzó eliminaciones de hasta el 90% en un proceso biológico combinado con ozonización.

Eliminación de nutrientes.

La eliminación de nutrientes se centró básicamente en los compuestos de nitrógeno, debido a que el contenido en fósforo del agua residual era muy bajo (0,6 mg/L de orto-fostato de media de entrada en el agua residual).

La eliminación de los compuestos de nitrógeno varió en gran medida durante los 40 primeros días de operación. (Figura 3b). En ambos reactores se alcanzó rápidamente una alta eficacia de eliminación de amonio, llegando a valores próximos al 100 % en el día 27 de operación, pero disminuyó hasta valores prácticamente nulos debido a la introducción de aguas muy cargadas en los días 39 y 40. (Figuras 5a y 5b). Es de destacar la pronta recuperación que tuvieron ambos reactores después de este aumento incontrolado de la carga nitrogenada.

La concentración de amonio en el efluente fue prácticamente nula desde el día 40 al 150 en el MSBR, a excepción de 2 días, que coinciden con el aumento de la carga nitrogenada el día 123 y una disminución en la nitrificación el día 150, probablemente debido a la presencia de sulfuro en la alimentación.

Del mismo modo, la desnitrificación en el MSBR aumentó, oscilando entre valores del 60 y 90 % entre los días 43 y 68. A partir del día 68 y hasta el 105 aproximadamente se mantuvo en valores cercanos al 90 %, bajando a continuación al 80%, el día 116 aproximadamente. Este descenso en el porcentaje de eliminación de nitrógeno total se debe a que al haber un ligero aumento en la carga de entrada, las bacterias amonio y nitrito oxidantes continuaron nitrificando completamente, aumentando la concentración de nitrato (Figura 5a) debido probablemente a que las bacterias desnitrificantes no fueron capaces de consumir ese aumento de nitrato producido.

Se observa que a partir del día 123, la eliminación de nitrógeno total (NT) bajó hasta valores inferiores al 50%, coincidiendo con el aumento de carga nitrogenada. Posteriormente se recuperó hasta valores cercanos al 80% por que la nitrificación se recuperó nuevamente, pero se detectó una importante acumulación de nitrito. Esta acumulación puede ser consecuencia de una inhibición de las bacterias nitrito oxidantes. El origen de esta inhibición no está del todo claro, pero la baja concentración de oxígeno disuelto durante la fase aerobia en este período parece ser la razón principal. La menor afinidad por el oxígeno de las bacterias nitrito oxidantes comparada con las amonio oxidantes puede restringir el crecimiento de las nitrito oxidantes (Van Loosdrecht y Jetten, 1998). Estos microorganismos pueden inhibirse también por la presencia de amoniaco libre, pero los valores de pH fueron siempre menores de 8,5, por lo que la presencia de amoniaco libre puede descartarse.

La eliminación de NT finalmente decayó hasta el 40%, observándose una acumulación de nitrito de 25 a 50 mg/L, a pesar de que los organismos desnitrificantes son capaces de utilizar nitrito en lugar de nitrato (Wiesmann, 1994),

por lo que no está del todo claro por qué disminuyó la desnitrificación. En general, el nitrato se considera un agente inhibidor para los microorganismos (Henze et al., 1995) y ésta puede ser la explicación a esta disminución en la eliminación de NT.

En el SBR convencional, la nitrificación se recuperó hasta el 100 % después del aumento en la carga del día 40, pero decayó rápidamente, sin conseguir recuperarse durante toda la operación, al igual que sucedió a otros autores (Jochimsen et al., 1997). Lo mismo sucedió con la eliminación de nitrógeno total, llegando a valores cercanos al 80 %, pero disminuyendo a continuación. Se observa claramente que a partir del día 70, tanto la eliminación de amonio como de nitrógeno total disminuyen continuamente hasta llegar a valores prácticamente nulos. Esto es debido a los lavados puntuales de biomasa que se produjeron en el SBR debido a la mala sedimentabilidad del lodo. Esto perjudicó en gran medida el crecimiento de una población nitrificante estable, ya que las bacterias nitrificantes poseen un crecimiento mucho más lento que el de las heterótrofas.

Chung et al. (2000) alcanzó similares eficacias de eliminación de amonio en agua de curtidos (92%) en un reactor con zeolita y con una carga nitrogenada muy similar a la aplicada en este sistema (0,130 g/L·d).

Evolución de la biomasa.

Concentraciones de sólidos en suspensión.- La concentración de biomasa varió considerablemente en ambos reactores durante todo el período de operación. Ambos sistemas se operaron sin purga de lodo, al igual que otros autores (Nah et al., 2000; Muller et al., 1995). En el reactor de membrana no se hizo ninguna retirada de lodo, a excepción de las tomas de muestra del reactor y las posibles pérdidas que se puedan haber producido al lavar manualmente la membrana. Se operó sin purga para poder investigar un sistema que opere con altas eficacias de eliminación de materia orgánica y nutrientes y con muy baja producción de lodo. Esto permitiría una acumulación de biomasa en el reactor produciendo un aumento en la concentración. Los problemas que lleva consigo son que la concentración de biomasa llegue a ser tan alta que se dificulten los procesos de transferencia de materia, tanto de substratos como de oxígeno (Lübbecke et al., 1995) y la población de biomasa existente en el reactor no alcance unas condiciones estables durante toda la operación, debido al elevado tiempo de retención celular con el que se está operando. En general se considera que se han alcanzado condiciones estacionarias después de operar el reactor con tiempos superiores a 2 ó 3 veces el tiempo de retención hidráulico (Cicek et al., 2001; Oh y Silverstein, 1999; Cicek et al., 1998).

La evolución de la concentración de sólidos en suspensión, tanto volátiles como no volátiles, se refleja en la figura 6. Al comienzo de la operación, la concentración de SSV aumentó muy rápidamente en el MSBR, disminuyendo sólo esporádicamente. Sin embargo, al operar sin purga, no se esperaba en principio ninguna disminución en los SSV. Una posible explicación a esta disminución puede ser que ciertos

organismos en el reactor se hayan adaptado a degradar biomasa inactiva (se estima que habrá una fracción importante de biomasa no activa debido al elevado TRC). Van Loosdrecht y Henze (1999) mostraron que la depredación por protozoos puede contribuir a la disminución de los SSV. Esta disminución en la concentración de SSV en biorreactores de membrana operados sin purga se refleja también en otras investigaciones. (Choo y Stensel, 2000; Nah et al., 2000).

Desde el día 80, los SST aumentaron desde valores de 4,5 g/L hasta valores cercanos a 10 g/L, permaneciendo siempre la relación SSV/SST cerca de 0,9. Lübbecke et al., (1995) y Nah et al., (2000) operaron con elevados tiempos de retención celular, consiguiendo concentraciones de SSV de 40 y 12 g/L respectivamente.

El SBR convencional también se operó sin ninguna purga de lodo, para tener una operación similar que en el MSBR, pero en este sistema se produjeron lavados de la biomasa debido a una mala sedimentabilidad del lodo. Este problema de sedimentación puede atribuirse a la aparición de bacterias filamentosas, que impedían la formación de unos flóculos compactos. La aparición de estas bacterias en sistemas de tipo secuencial puede deberse principalmente a dos factores: un corto período anóxico y una etapa de alimentación demasiado prolongada, (Artan y Tasli, 1999). Se ha sugerido que las bacterias filamentosas son incapaces de asimilar nitrato, por lo que en condiciones anóxicas proliferarán mucho más las desnitrificantes respecto a las filamentosas. Asimismo, estas bacterias asimilan más lentamente la materia orgánica, por lo que con cortos tiempos de alimentación, existirá una mayor concentración puntual de sustrato en el reactor y menor proliferación de bacterias filamentosas. (Chudoba et al., 1973).

Productividad de biomasa (Y).- Un parámetro importante en las plantas de lodos activos es la productividad o rendimiento de la biomasa (Y), definida como los gramos de biomasa que se producen por gramo de materia orgánica eliminada por la biomasa. Esta productividad se ha calculado para diversos intervalos de operación donde se apreciaba un crecimiento constante de los sólidos en suspensión. De la materia orgánica consumida, una parte se destina a energía de mantenimiento, otra parte se oxida a CO₂ o sale como productos intermedios no totalmente mineralizados y otra parte se destina al crecimiento celular.

En una planta de lodos activos convencional, el coeficiente de productividad de biomasa está en torno a 0,6 gSSV/gDQO eliminada, (Henze et al., 1995). Cuanto menor sea este coeficiente de productividad, menor cantidad de lodos se generarán en el sistema de lodos activos. Un modo de disminuir esta producción es trabajando con sistemas de baja carga, también denominados de aireación prolongada. Estos sistemas se caracterizan por tener una baja relación F/M. La materia orgánica aportada en la alimentación no es suficiente para el mantenimiento de todas las células y éstas se encuentran en fase endógena, siendo la propia biomasa el sustrato para las células produciéndose así menor cantidad de biomasa.

A mayor cantidad de biomasa en el reactor se operará a bajas relaciones F/M. Mediante el empleo de la membrana se consigue una alta concentración en el reactor, por lo que cabe esperar que la productividad en estos sistemas sea menor.

En la figura 7 se observa que los valores de productividad fueron bastante bajos, siempre inferiores a 0,12 gSSV/gDQO eliminada, alcanzando valores mínimos de 0,08 gSSV/gDQO. Si se le atribuye a la biomasa un valor de 1,42 gDQO/gSSV (Henze et al., 1995), los valores de productividad oscilarán entre 0,17 y 0,11 gDQO/gDQO.

Las estimaciones del valor del coeficiente de rendimiento para bacterias heterótrofas para aguas de curtidos obtenidos por Orhon et al. (1998) dan un valor medio de 0,64 gDQO/gDQO, muy superiores al calculado en nuestro sistema. Cicek et al. (2001) evaluó la variación y la productividad en función del TRC en un reactor de membrana. A medida que aumenta el TRC disminuye la productividad, consiguiendo valores de 0,27 gSSV/gDQO para un TRC de 30 días. El TRC teórico en el reactor de membrana es infinito, pero estimando las pérdidas de lodo debidas a análisis y al lavado de la biomasa se obtiene un TRC superior a 400 días. Parece razonable entonces obtener una productividad tan baja en el MSBR.

Fan et al. (1996) determinó igualmente el coeficiente de rendimiento de la biomasa en un MSBR independientemente del TRC, obteniendo un valor de 0,61 kgDQO/kgDQO. Asimismo establecieron una correlación en la que se determina el rendimiento observado realmente en función del TRC, estimando que operando con 100 días de TRC, la productividad disminuiría a 0,10 kgDQO/kgDQO. Otros autores (Choo y Stensel, 2000) han obtenido valores de rendimiento aún inferiores (0,03 gSSV/gDQO), operando con un TRC estimado de 1400 días.

El operar con un elevado TRC en un MSBR presenta la ventaja de minimizar la producción de lodo. Cabe esperar, además que con un elevado TRC será más fácil degradar compuestos difícilmente biodegradables, ya que el lodo permanece más tiempo en el reactor, sin embargo en un reactor de membrana no sucede exactamente esto. Cuanto más joven sea el lodo, mayor cantidad de enzimas producirá (mayor actividad presenta), que serán retenidas por la membrana, consiguiéndose una elevada concentración de enzimas, con mayor probabilidad de que degraden ese compuesto xenobiótico. Asimismo el lodo joven crece más rápidamente y tiene mayor capacidad de mutación, con lo que es más probable que prolifere una especie que pueda utilizar como sustrato dicho compuesto recalcitrante. (Cicek et al., 2001).

En el SBR convencional no se estimó el valor de la productividad de la biomasa, puesto que no se llevó a cabo un control de los sólidos en suspensión que salían en el efluente, por lo que no se pueden contabilizar para el cálculo correcto de la productividad de la biomasa.

5. CONCLUSIONES

El MSBR resultó ser un sistema más robusto que el SBR convencional para tratar el efluente de ribera, debido probablemente a la completa retención de la biomasa por la membrana.

Si denominamos Período I a los 120 primeros días, antes de aumentar la carga orgánica y de nitrógeno y Período II a los últimos 30 días en los que la carga era superior, se puede construir la tabla 5.1, donde se comparan los dos reactores.

Tabla 3: Comparación entre las operaciones del MSBR y el SBR.

	MSBR	SBR
Eficacia de eliminación media		
<i>Período I</i>		
%DQO	81	77
%NH ₄ ⁺	82	49
%NT	59	35
<i>Período II</i>		
%DQO	97	49
%NH ₄ ⁺	92	0
%NT	59	0
Estabilidad contra aumentos de carga	Buena	Mala
Principales problemas de operación	Limpieza de membrana	Pérdidas de biomasa

Se alcanzaron elevadas eficacias de eliminación de materia orgánica y de amonio en el MSBR, cercanas al 90% y 100% respectivamente. La eliminación de nitrógeno total varió entre el 60% y 90%, pero en los últimos 30 días se detectó una disminución importante.

La eliminación de materia orgánica en el SBR fue muy próxima a la del MSBR durante 120 días, pero disminuyó cuando se incrementó la carga orgánica. La eliminación de nitrógeno total y amonio fueron muy bajas, posiblemente debido a los

lavados de biomasa, que no permitieron el crecimiento adecuado de una población estable de bacterias nitrificantes.

La producción de biomasa en el MSBR se mantuvo siempre en valores inferiores a 0,12 gSSV/gDQO, valor que es mucho menor que el que se obtiene en los sistemas convencionales (0,4-0,6 gSSV/gDQO), si bien existen investigaciones que han alcanzado valores de productividad incluso inferiores. (0,03 g SSV/gDQO).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Xunta de Galicia (España) Proyecto PGIDT00MAM20903PR y BIOTOBIO European TMR Program (Project FMRX-CT97-0114).

REFERENCIAS

- Artan N. y Tasli R.(1999). Effect of aeration and filling patterns on nutrient removal performance in a sequencing batch reactor. *Env. Tech.* 20, 507–513.
- Choo K.-H. y Stensel H. (2000). Sequencing Batch Membrane Reactor treatment: nitrogen removal and membrane fouling evaluation. *Wat. Env. Res.*, 72(4), 490-498.
- Chudoba J., Grau P. y Ottova V. (1973). Control of activated sludge bulking. II. Selection of microorganisms by means of a selector. *Wat. Res.* 7, 1389–1406.
- Chung Y-C., Son D-H. y Ahn D-H. (2000). Nitrogen and organics removal from industrial wastewater using natural zeolite media. *Wat. Sci. Tech.* 42(5-6), 127-134.
- Cicek N., Macomber J., Davel J., Suidan M.T. ,Audic J. y Genestet P. (2001). Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor. *Wat. Sci. Tech.*, 43(11), 43-50.
- Cicek N., Macomber J., Davel J., Suidan M.T. ,Audic J. y Genestet P. (2001). Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor. *Wat. Sci. Tech.*, 43(11), 43-50.
- Cicek N., Winnen H., Suidan M.T., Wrenn B.E., Urbain V. y Manem J. (1998). Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular weight compounds. *Wat. Res.*, 32(5), 1553-1563.
- Fane A.G. y Chang S. (2001). The performance of hollow fibre membranes for biomass filtration. MBR3: 3rd international conference on Membrane Bioreactors. 16-Mayo-2001. Cranfield University. Inglaterra.
- Genschow E., Hegemann W., y Maschke C. (1996). Biological sulfate removal from tannery wastewater in a two-stage anaerobic treatment. *Wat. Res.* 30(9), 2072-2078.

- Goltara, A., Martínez, J. y Méndez, R. (2003). Carbon and nitrogen removal from tannery wastewater with a membrana reactor. *Wat. Sci. Tech.* 48 (1), 207-214
- Henze M., Harremoës P., LaCour Jansen J. y Arvin E. (1995). *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. Springer, Heidelberg.
- Jochimsen J., Schenk H., Jeckel M.R. y Hegemann W. (1997). Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 36(2-3), 209 – 216.
- Lübbecke S., Vogelpohl A. y Dewjanin W. (1995). Wastewater treatment in a biological high-performance system with high biomass concentration. *Wat. Res.*, 29(3), 793-802.
- Martínez, J.M., Goltara, A. y Méndez, R. (2003). Tannery wastewater treatment: Comparison between a SBR and a MSBR. *Wat. Sci. Tech.: Water Supply*. 3 (5-6), 275-282
- Müller E.B., Stouthamer A.H., van Verseveld H.W. y Eikelboom D.H. (1995). Aerobic domestic waste water treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration. *Wat. Res.*, 29(4), 1179-1189.
- Nah Y.M., Ahn K.H. y Yeom I.T. (2000). Nitrogen removal in household wastewater treatment using an intermittently aerated membrane bioreactor. *Env. Tech.*, 21, 107-114.
- Oh J. y Silverstein J. (1999). Effect of air on-off cycles on activated-sludge denitrification. *Wat. Env. Res.*, 71(7), 1276-1282.
- Orhon D., Sözen S., Uday Çokgör E. y Ates Genceli E. (1998). The effect of chemical settling on the kinetics and design of activated sludge for tannery wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, 38(4-5), 355-362.
- Rivela B., Vidal G., Bolhardt C. y Mendez R. (2002). Towards a cleaner production: A case study in a Chilean tannery. *Waste Manag. and Res.* 22 (3), 3389-3399
- Tünay O., Kabdasli I., Orhon D. y Ates E. (1995). Characterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey. *Wat. Sci. Tech.*, 32(12), 1-9.
- Van Loosdrecht M. y Jetten M. (1998). Microbiological conversions in nitrogen removal. *Wat. Sci. Tech.* 38(1), 1-7.
- Wiesmann U. (1994). Biological nitrogen removal from wastewater. *Adv. Bioch. Eng.*, 51. 113-154.

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE CURTIDURÍAS MEDIANTE BIORREACTORES DE MEMBRANAS

Priscila Artiga, Juan Manuel Garrido y Ramón Méndez

Departamento de Ingeniería Química

Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Santiago de Compostela

Rua Lope Gómez de Marzoa, s/n. E-15782. Santiago de Compostela

1. INTRODUCCIÓN

Los reactores de lodos activos, con sus múltiples configuraciones, son los sistemas que se han utilizado comúnmente para el tratamiento de las aguas residuales de curtidurías (Yamamoto y Win 1991, Orhon et al. 2000). Estos sistemas, en su versión más simple, constan de una cámara de aireación en donde se oxidarían los contaminantes del agua por medio del lodo en suspensión, y un clarificador secundario en el cual se separa por sedimentación la biomasa del agua tratada. Las principales ventajas de estos equipos son la robustez, el alto grado de conocimiento y eficacia, mientras que los inconvenientes suelen estar derivados de las bajas velocidades de carga orgánica aplicadas (VCO) y la pobre sedimentabilidad del lodo biológico, lo que conlleva la necesidad de contar con grandes superficies de implantación para la construcción tanto de la cámara de aireación, como del clarificador secundario. Un inconveniente adicional lo constituye el hecho de que en el tratamiento de efluentes en sistemas de lodos activos es frecuente la aparición de problemas de sedimentabilidad de la biomasa, lo que se traduce en salida puntual de sólidos en suspensión con el efluente y conlleva un empeoramiento de la calidad del efluente en términos de DQO, DBO₅, concentración de nitrógeno y fósforo que están asociados a la salida de sólidos en suspensión.

La tecnología de los biorreactores de membrana (BRM) ha sido utilizada como una modificación de los tratamientos convencionales de lodos activos. En los primeros modelos de BRM se sustituía el clarificador secundario por una unidad de filtración de membranas, dando lugar al BRM externo (Figura 1A). Estos sistemas se comienzan a aplicar por primera vez en los años 70 para el tratamiento de pequeños caudales de aguas residuales de tipo industrial, mediante módulos de membranas de microfiltración o ultrafiltración que se colocaban fuera del reactor biológico. Posteriormente, en los años 90 del siglo pasado, se desarrollaron los biorreactores de membrana sumergida (Figura 1B) en los que el módulo de membranas se sumerge directamente en el reactor biológico, evitando así la instalación de todo el juego de conducciones, bombas y valvulería que se precisan en los BRM externos. Los

biorreactores de membranas externas siguen utilizándose en la industria cuando hay que tratar volúmenes relativamente pequeños de aguas residuales, mientras que los sistemas de membrana sumergida se utilizan cuando hay que depurar caudales elevados de aguas residuales industriales o urbanas.

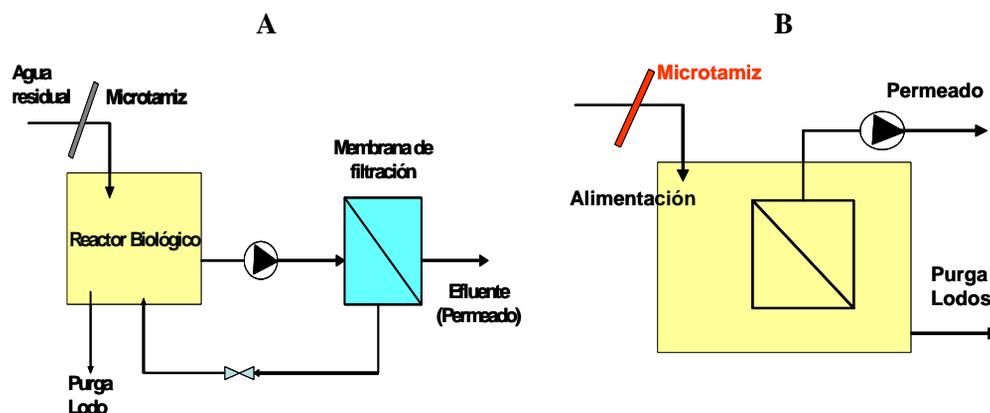


Figura 1: Principales configuraciones de biorreactores de membrana: A) De membrana externa con membranas de filtración de flujo tangencial y B) De membranas submergidas.

Las principales ventajas de la tecnología de membranas son el buen control del tiempo de retención de sólidos (TRS) y el tiempo de retención hidráulico (TRH), la posibilidad de operar a altas concentraciones de biomasa que pueden llegar hasta 10-20 g-SST/L. Debido al pequeño tamaño de poro de las membranas de filtración utilizadas, es posible lograr un permeado libre de sólidos en suspensión, lo cual redundará además en una elevada eliminación de bacterias, virus y protozoos y mejora la calidad microbiológica del vertido. La producción de lodos, en los biorreactores de membrana es mucho menor que en un tratamiento convencional de lodos activos, debido a la menor relación alimento-microorganismos (F/M) aplicada (Van Dijk y Roncken, 1997).

Existen diversos estudios de aplicación de BRM para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales. Gander et al. (2000) determinaron las eficiencias alcanzadas en el tratamiento de aguas residuales municipales usando diversos tipos de membranas, obteniendo efluentes de excelente calidad en términos de concentración de materia orgánica. Diferentes autores han descrito la aplicación de BRM para el tratamiento de aguas residuales a escala industrial: Zaloum et al. (1994) emplearon un BRM de 2 m³ para tratar aguas residuales aceitosas a VCO de 0,7 kg DQO/(m³·d); Yamamoto y Win (1991) emplearon un sistema SBMR (Sequencing Batch Membrane Reactor) para el tratamiento de aguas residuales de una industria de curtidos, conteniendo 3 gDQO/L y 25 mg/L de cromo, alcanzando eficacias de eliminación de DQO y cromo total de 96,6% y 97,7%, respectivamente; Van Dijk y

Roncken, (1997) trataron agua residual de la industria del cuero en un BRM de 700 m³ con un flujo de 700 m³/d. El agua residual empleada presentaba una concentración de 4,2 g DQO/L y 700 mg N-NH₄⁺/L y se obtuvo un efluente con una concentración de materia orgánica menor de 400 mg DQO/L y una concentración de nitrógeno menor de 50 mg N/L.

Una de las principales limitaciones de los BRM son el ensuciamiento de las membranas y el consumo de energía (Cicek et al. 2001). El consumo energético aproximado de un BRM con membrana externa está entre 3 y 4 kWh/m³ el cual es mucho mayor que los de un BRM con membrana sumergida, de 0,6 a 1,1 kWh/m³, o mayor que los 0,38-1,38 kWh/m³ correspondientes a sistemas de lodos activos (Günder y Krauth, 1999).

El ensuciamiento de la membrana engloba diversos fenómenos que pueden ocurrir simultáneamente: formación de una costra de suciedad sobre la superficie de la membrana, taponamiento de poros de la membrana de filtración por material en suspensión, o ensuciamiento de los poros por acumulación de material orgánico e inorgánico. En todo caso, indistintamente de cual fuese la causa, afecta al rendimiento de la membrana, la capacidad de filtración de la misma se ve reducida, pudiéndose recuperar por medio de limpieza mecánica y/o química (Gander et al. 2000).

En los BRM el lodo biológico crece en suspensión. Una modificación de los BRM, es la utilización de los nuevos biorreactores híbridos de membranas (BRHM) desarrollados por Garrido et al. (2004) (patente española N° 2.190.895) que pueden operar con velocidades de carga elevadas, lográndose asimismo eficiencias de eliminación elevadas. Estos sistemas híbridos presentan la peculiaridad de que la biomasa crece tanto en suspensión como en forma de biopelícula sobre un soporte plástico de pequeño tamaño. Esto permite el desarrollo de biopelículas con alta capacidad nitrificante, que coexisten con biomasa en suspensión con alta capacidad de oxidación de materia orgánica. Estudios previos, realizados por Oyanedel et al. (2003) para el tratamiento de efluentes de la industria conservera mostraron la posibilidad de alcanzar conversiones de hasta un 99% para velocidades de carga de 1,8 Kg N-NH₄⁺/(m³·d) y 6,6 Kg DQO/(m³·d). El objetivo de este capítulo es el mostrar los principales resultados obtenidos durante el tratamiento de aguas residuales generadas en una curtiduría llevadas a cabo en dos BRM diferentes: 1. Biorreactor híbrido de membrana (BRHM) a escala de laboratorio; 2. Biorreactor de membrana sumergida (BRM) a escala de piloto.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Métodos analíticos

El seguimiento de la operación de los dos reactores se controló regularmente por medio de los siguientes análisis realizados al influente, efluente y biomasa en

suspensión y adherida al soporte. La concentración de amonio se determinó por el método del fenol-hipoclorito descrito por Weatherburn (1967) y la concentración de nitrito y nitrato se analizó de acuerdo al procedimiento descrito en el Standard Methods 4500-NO₂⁻ B y 4500-NO₃⁻ B. La demanda química de oxígeno (DQO) se llevó a cabo utilizando una modificación del método semi-micro 5220-D descrito en el Standard Methods (Soto et al. 1989). Las medidas de pH se realizaron mediante un electrodo WTW Sentix 41-3 y la concentración de oxígeno disuelto se determinó mediante un electrodo selectivo de oxígeno WTW Cell Ox 325 conectado a un medidor de oxígeno WTW Multiline P4. La concentración de biomasa en la biopelícula se determinó en términos de proteína usando el método de Lowry's desarrollado por Sigma (procedimiento 5656). La composición de la biomasa en suspensión se midió mediante la determinación de sólidos suspendidos volátiles (SSV), descritos en el Standard Methods 2540-D (APHA, 1998). La determinación de las actividades nitrificante y heterótrofas, tanto para la biomasa en suspensión y la biopelícula se determinaron usando un respirómetro, siguiendo la metodología descrita por Oyanedel (2002). El coeficiente de transferencia de oxígeno ($K_L \cdot a$) se determinó utilizando un método dinámico.

2.2. Sistemas experimentales utilizados

Biorreactor híbrido de membrana

Descripción sistema experimental

En la Figura 2 se presenta un esquema del BRHM. El sistema híbrido de membrana consta de un reactor gas-lift de lecho circulante de un volumen de 5,5 L, en el cual se confina un soporte granular plástico rugoso de densidad 0,89 g/cm³ sobre el que se forma una biopelícula. Al reactor se acopló una cámara de filtración externa de 1,2 L en la que se sumerge un módulo de membranas de ultrafiltración para la separación sólido-líquido del efluente. El permeado se extrae desde la membrana con ayuda de una bomba peristáltica, mientras que la fracción de lodo retenido se recircula desde la cámara de filtración al reactor. Las principales dimensiones geométricas de los equipos utilizados se han descrito con detalle previamente por Oyanedel (2002). Se utilizó un módulo de ultrafiltración ZW-1 de la compañía Zenon. Las principales características del módulo son un tamaño de poro medio de 0,045 μm y un área superficial nominal de 0,093 m². La presión transmembrana (PTM) del módulo, se mantuvo en el rango recomendado por el fabricante del mismo de 10-50 kPa, realizándose la filtración desde el exterior al interior de las fibras. El módulo dispone en su parte inferior de un difusor de aire, que facilita la eliminación de sólidos depositados sobre la membrana mediante burbujeo de aire.

Características del agua residual empleada y estrategia de operación

Se recolectaron lotes de agua residual de la corriente de ribera que se utilizó como alimentación al sistema. Las principales características de las aguas utilizadas se

presentan en la Tabla 1. El BRHM se operó durante 230 días, incrementándose la velocidad de carga orgánica y de carga nitrogenada paulatinamente hasta alcanzar valores de 4,5 kg DQO/(m³·d) y 1,2 kg N-NH₄⁺/(m³·d), respectivamente. Durante la puesta en marcha del sistema se operó a TRH promedio de 15 h, posteriormente el TRH disminuyó hasta alcanzar valores de 3,1 h. Durante el período experimental se distinguen 2 períodos, en función del TRS aplicado al sistema. En un primer período, que comprende los 140 primeros días de operación, el sistema no se purgó. Posteriormente, en un segundo período, que comprende los días de operación 141 al 230 d, se modificó el TRS disminuyéndolo sucesivamente de 10 a 5, 2,5 y 1 d, según se puede observar en la Tabla 2.

Tabla 1: Principales características del agua residual empleada como alimentación.

Parámetros	Concentración (g/L)
DQO soluble	1,2-2,3
DQO total	2,5-3,5
NTK	0,28-0,48
N-NH ₄ ⁺	0,25-0,45
Cl ⁻	3,2-3,5
SSV	0,6-1,0

Tabla 2: Resumen de las condiciones de operación durante el período experimental.

Período	Operación (d)	VCN Kg N-NH ₄ ⁺ /(m ³ ·d)	VCO kg DQO/(m ³ ·d)	TRH (h)	TRS (d)
1	0-40	0,2	1	≅15	
	41-90	0,2-0,8	1,0-2,5	5-12	
	91-110	1,0	3,0	3,1	
	111-140	1,2	4,5	3,1	
2	141-158	1,2	4,5	3,1	10
	159-180	0,9	4,5	3,1	10
	181-205	0,9	4,5	3,1	5
	206-220	0,9	4,5	3,1	2,5
	221-230	0,9	4,5	3,1	1



Figura 2A. Esquema del BRHM de laboratorio (1) Reactor aerobio gas-lift; (2) Cámara de filtración con módulo de membrana; (3) Vacuómetro; (4) Tanque de almacenamiento de permeado. **Figura 2B.** BRM a escala piloto Zenon ZW-10.

Biorreactor de membrana sumergida

Descripción sistema experimental

Se utilizó un BRM a escala piloto Zenon ZW-10 (Zenon Inc, Canadá) de 220 l, dotado de un módulo sumergido de ultrafiltración de fibra hueca ZW-10 con un tamaño de poro de $0,04 \mu\text{m}$ y un área superficial de $0,9 \text{ m}^2$ (Figura 2B). La PTM se determinó mediante un manómetro tipo Bourdon ubicado entre el módulo de membrana y una bomba reversible utilizada para la succión de permeado. Los caudales de permeado y contralavado se fijan mediante un temporizador que actúa sobre la bomba reversible. La aireación requerida para la oxidación biológica en el reactor se proporciona mediante un difusor colocado en el centro del módulo de membrana, que tiene como función adicional la generación de turbulencia en las fibras de la membrana, para facilitar el desprendimiento de la biomasa adherida.

Características de las aguas residuales utilizadas y estrategia de operación

El BRM se alimentó con dos tipos de aguas residuales industriales diferentes: vinazas y agua residual de la corriente de ribera del tratamiento de curtición. Los principales parámetros de cada lote de agua residual de la industria de curtidos se resumen en la Tabla 3. Durante los primeros 50 días de operación del BRM, con objeto de aumentar la concentración de biomasa, el sistema se alimentó con vinazas. A partir del día 51

de operación, se comenzó a utilizar como alimentación agua residual proveniente de la corriente de ribera de una curtiduría. Esta agua industrial se sometió previamente a un pretratamiento de filtración a través de un tamiz de 0,6 mm, para evitar la entrada de sólidos en suspensión gruesos que pudiesen dañar la membrana.

Tabla 3: Principales características del agua residual de curtiembre utilizada.

(mg/L)	Período de operación (d)										
	51-60	61-66	67-78	79-81	82-84	85-88	89-95	96-103	104-110	111-114	115-120
DQO _t	2.130	1.292	744	1.510	-	1.796	1.850	693	-	347	347
DQO _s	1.814	1.088	581	449	598	1.578	1714	453	205	187	227
NTK	42	29	-	-	-	38	37	38	34	41	49
CI	30	34	23	29	30	13	15	29	63	68	20
COT	489	719	208	150	187	865	506	207	54	44	41
Cl ⁻	1.089	1.408	945	1.008	1.020	1.044	1.015	1.015	1.029	1.029	1.008
SO ₄ ²⁻	363	341	358	294	150	246	250	215	273	287	-

(-) no determinado

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Biorreactor híbrido de membrana (BRHM)

En los siguientes apartados se muestran los resultados obtenidos durante todo el período experimental en el biorreactor híbrido de membrana.

Eliminación de materia orgánica y nitrógeno

La evolución del contenido de materia orgánica en el sistema durante todo el período experimental se observa en la Figura 3. La concentración de DQO total en la alimentación se mantuvo en torno a 800 mg DQO/L, correspondiendo aproximadamente un 70% de ésta a DQO soluble. Durante los primeros días de experimentación se observó acumulación de materia orgánica soluble en el reactor, alcanzándose concentraciones de 1300 mg DQO/L (día de operación 21) que son claramente superiores a las que se encontraban en el influente o el permeado. Esto se debe a la acumulación de materia coloidal que permea a través de un filtro de 0,45 µm usado para la determinación de DQO soluble, pero no a través de la membrana de ultrafiltración del reactor. Posteriormente, la concentración de materia orgánica soluble en el reactor disminuyó de forma gradual hasta estabilizarse alrededor de 200 y 250 mg DQO/L. A partir del día de operación 41 se puede considerar que se alcanzó

un estado seudo estacionario con relación a la eliminación de materia orgánica en el reactor. En el segundo período, hasta el día 206 la concentración de materia orgánica soluble en el reactor permaneció constante en niveles similares a los de la etapa previa. A partir del día 207 se observó una disminución de la DQO soluble en el reactor. La disminución de la DQO soluble en el reactor en un 30% durante el último período experimental puede ser atribuida a que parte de este material coloidal se arrastraba con la purga, apreciando este efecto a TRS menores o iguales de 2,5 d.

En términos de materia orgánica se obtuvo un efluente de excelente calidad, ya que durante el primer período de operación el permeado presentó concentraciones de DQO menores de 100 mg DQO/L y en el segundo período el permeado alcanzó concentraciones inferiores a 50 mg DQO/L. Los resultados obtenidos se deben a que el módulo de ultrafiltración retiene una fracción de material coloidal que no se degrada con facilidad, impidiendo además la salida ocasional de sólidos en suspensión del sistema.

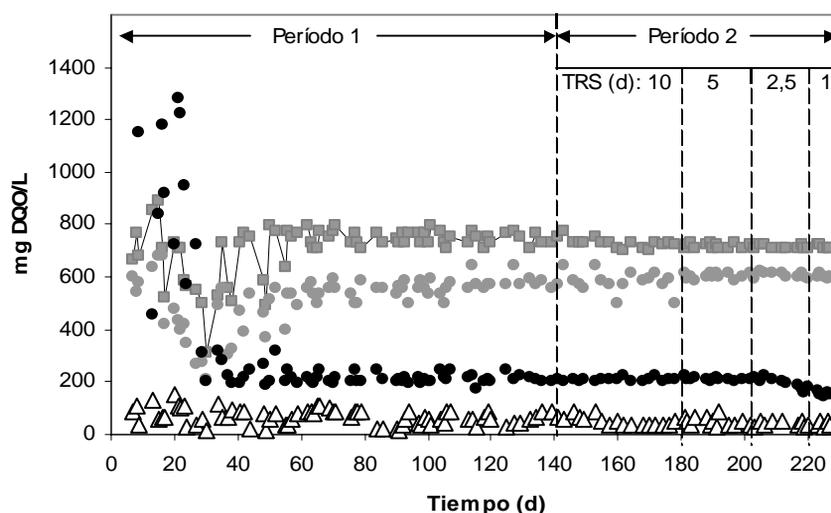


Figura 3: Evolución de la materia orgánica en el BRHM a lo largo de la experimentación, DQO_{total} (■) y DQO soluble (●) en la alimentación, DQO soluble en el reactor biológico (●) y DQO soluble en el permeado (△).

En la Figura 4 se representan las VCO aplicadas al reactor híbrido de membrana y las eficacias alcanzadas. Durante el primer período la VCO de entrada al sistema se incrementó hasta alcanzar un valor de 4,5 kg DQO/(m³·d) que se mantuvo en el segundo período. Se obtuvo durante casi todo el período experimental un porcentaje promedio de eliminación de materia orgánica en torno a un 95%. El incremento de la VCO y la variación del TRS no afectaron a la eficacia del sistema, lo que se atribuye a la acción filtrante del módulo de membrana, ya que retiene la fracción del material particulado que presenta un tamaño mayor al del poro de la membrana.

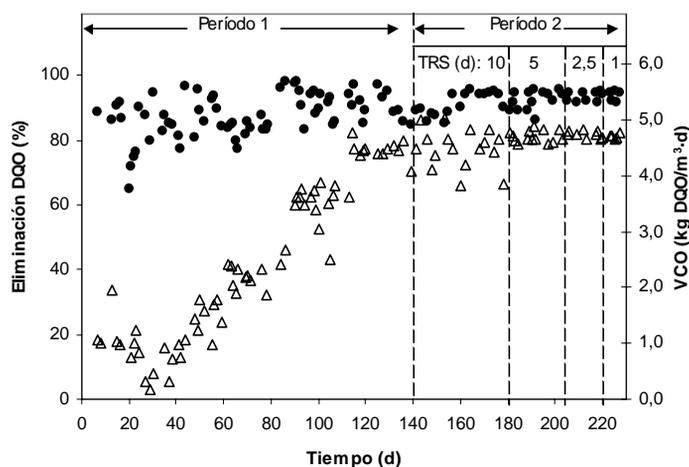


Figura 4: Evolución de la materia orgánica en el reactor híbrido de membrana: Porcentaje de eliminación de materia orgánica (●) y VCO aplicada (△)

La presencia de un módulo de membrana en los sistemas biológicos favorece la obtención de un efluente de buena calidad, principalmente en términos de materia orgánica y sólidos en suspensión. En un trabajo previo, Oyanedel (2002) trabajó en paralelo con dos biorreactores híbridos similares: uno de ellos un BRHM con membrana de ultrafiltración y otro dotado de un sedimentador secundario en sustitución del módulo de membranas. Dicha autora observó una mayor eliminación de DQO en el sistema BRHM con membrana que en aquel que usaba un sedimentador secundario. Otros investigadores, Rozzi y Malpei (2003) encontraron igualmente que la eficacia de eliminación de DQO no se ve afectada por la variación de la VCO durante la operación de un BRM, obteniendo porcentajes de eliminación de DQO entre un 89 y 97%, que fueron independientes de la concentración de materia orgánica en la alimentación que varió entre 2 y 10 g DQO/L.

En la Figura 5 se presentan las concentraciones de los compuestos nitrogenados obtenidos durante el período experimental, observándose que la concentración de amonio en el influente se mantuvo entre 100 y 160 mg N-NH₄⁺/L, siendo la máxima VCN aplicada de 1,2 kg N-NH₄⁺/(m³·d). En cuanto a la conversión de compuestos de nitrógeno, en los primeros 60 días de operación la VCN se mantuvo en 0,2 kg N-NH₄⁺/(m³·d), observándose una disminución de la concentración de amonio en el efluente hasta alcanzar concentraciones inferiores a 10 mg N-NH₄⁺/L. A partir del día 61, la VCN se incrementó paulatinamente hasta 1,2 kg N-NH₄⁺/(m³·d) (Figura 6), lo que causó que hasta el día de operación 110 la concentración de amonio en el efluente se mantuviese por encima de 20 mg N-NH₄⁺/L, disminuyendo progresivamente hasta alcanzar valores inferiores a 10 mg N-NH₄⁺/L al final del período 1. Al final de este período se alcanzó un 97% de oxidación de amonio, similar a la eficacia obtenida por Oyanedel et al. (2005) con un reactor híbrido similar aplicando cargas análogas.

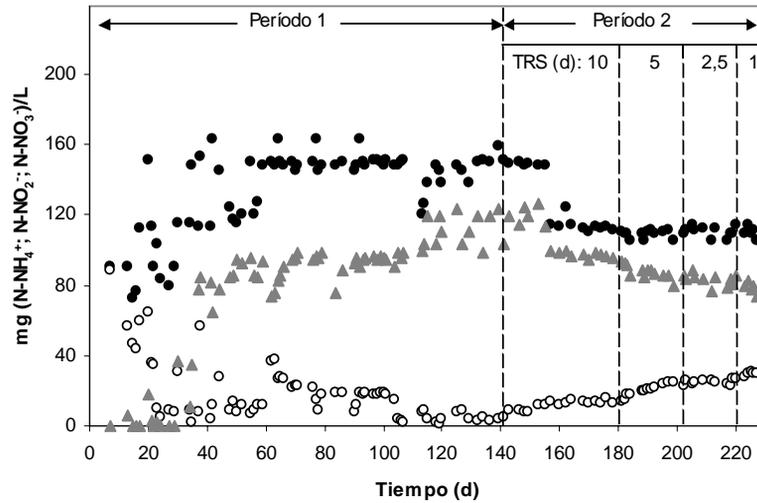


Figura 5: Evolución de compuestos nitrogenados durante la operación del reactor: $N-NH_4^+$ influente (●); $N-NH_4^+$ en el efluente (○); $N-NO_3^-$ en el efluente (▲).

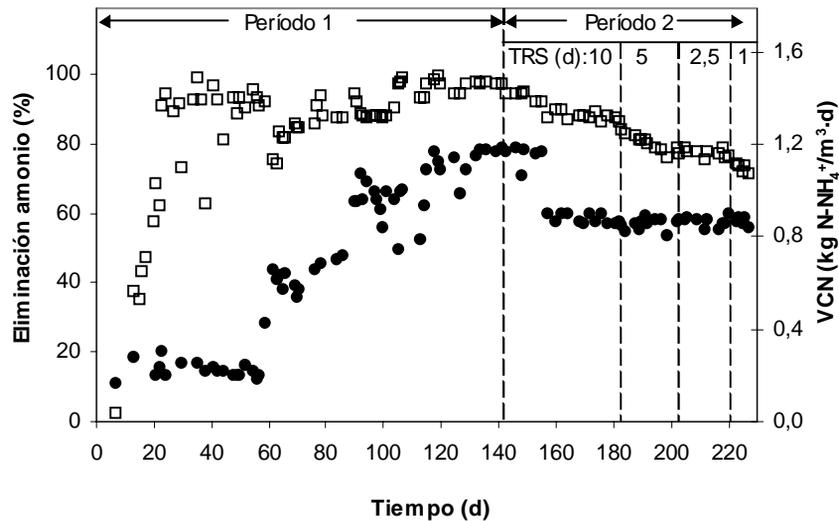


Figura 6: Evolución de las VCN aplicadas (●) y los porcentajes de eliminación de amonio (□) durante la operación del reactor.

El segundo período, se inicia en el día de operación 140 operando con una VCN de $1,2 kg N-NH_4^+/(m^3 \cdot d)$ hasta el día 158 y a partir de este día la VCN se disminuyó a $0,9 kg N-NH_4^+/(m^3 \cdot d)$ que se mantuvo constante hasta el final de la operación (Figura 5). Durante el segundo período, se modificó el TRS de la biomasa en suspensión desde 10 d a 1 d. Al disminuir el TRS se observó un aumento de la concentración de amonio en el efluente. Entre los días 140 y 180 de operación, se operó con un TRS 10

d, observándose un incremento de la concentración de amonio en el efluente desde 5 mg N-NH₄⁺/L hasta 15 mg N-NH₄⁺/L. A partir del día 180, el TRS disminuyó a 5 d, obteniéndose una concentración de amonio en el efluente de 25 mg N-NH₄⁺/L, similar a la alcanzada para un TRS de 2,5 d. Para TRS de 1 d (período que comprende los días 220 y 230 de operación), el efluente alcanzó concentraciones de 30 mg N-NH₄⁺/L. La manipulación del TRS afectó a la eficacia de oxidación de amonio, que disminuyó desde 97% a 76% (Figura 6). Esto coincide con lo observado por Cicek et al. (2001) en un BRM con membrana tubular externa a escala piloto para tratar aguas residuales municipales, con una carga orgánica entre 0,12 y 1,05 kg DQO/(kg SSV·d) y una carga nitrogenada comprendida entre 0,02 y 0,13 kg NTK/(kg SSV·d), en la que la nitrificación no se ve notablemente afectada por la edad del lodo, aunque disminuye gradualmente a TRS de 2 d, debido a la pérdida parcial de microorganismos nitrificantes. Nah et al. (2000) obtuvieron una completa nitrificación en un BRM para largos TRS y una suficiente aireación al tratar aguas residuales domésticas, cuyas principales características son una concentración de materia orgánica entre 64 y 691 mg DQO/L y de amonio entre 7 y 42 mg N-NH₄⁺/L. Sin embargo, Yamamoto y Win (1991) al tratar aguas residuales de un curtiembre con una concentración de materia orgánica entre 1500 y 2200 mg DQO/L y de nitrógeno total entre 132-188 mg/L, en un BRM de tipo secuencial discontinuo, obtuvieron efectos adversos para TRS de 10 d, debido a la baja velocidad de crecimiento observada de la biomasa nitrificante, obteniendo excelentes resultados para TRS de 20 d.

Evolución de la concentración de la biomasa en suspensión y de la biopelícula

Durante el primer período (140 primeros días de operación) el reactor no se purgó, observándose un incremento de concentración de la biomasa de 1 g SSV/L a 4 g SSV/L. Durante el segundo período en el que se manipuló el TRS disminuyó la concentración de biomasa en el reactor hasta 1 g SSV/L.

El rendimiento celular aparente se estimó en 0,1 g SSV/g DQO_{eliminado} durante el primer período. En el segundo período la disminución del TRS del lodo produce un aumento del rendimiento a 0,2 g SSV/g DQO_{eliminado} para TRS de 20 d y a valores de 0,45 g SSV/g DQO_{eliminado} para TRS de 1 d. Oyanedel (2002) observó rendimientos celulares comparables al operar con el reactor híbrido de membrana a una VCO entre 2 y 3,5 kg DQO/(m³·d), obteniendo valores de 0,2 y 0,25 g SSV/g DQO_{eliminado}, respectivamente para TRS entre 36 y 27 d. Cicek et al. (2001) obtuvieron rendimientos celulares muy similares a los obtenidos en este trabajo durante la operación de un BRM con una membrana tubular externa, para TRS de 10, 5 y 2 d alcanzando valores de 0,32; 0,37 y 0,46 g SSV/g DQO_{eliminado}, respectivamente. Cote et al. (1997) obtuvieron una productividad de 0,25 gSSV/g DQO_{eliminado} al tratar agua residual municipal en una planta piloto de membrana sumergida para un TRS de 50 días. Günder y Krauth (1999) obtuvieron una producción específica entre 0,35 y 0,53 g SSV/g DQO_{eliminado} para VCO entre 0,03 y 0,1 g DQO/(g SSV·d). Iaconi et al.

(2002) obtuvieron valores de producción de lodo muy bajos alrededor de 0,03 g SST/g DQO_{eliminado}, empleando agua residual de la industria de curtidos, siendo estos valores significativamente más bajos que los obtenidos en un sistema biológico convencional (0,3 y 0,5 g SST/g DQO_{eliminado}).

Los resultados obtenidos muestran que los valores de producción de lodos en sistemas con membranas son menores si se comparan con los que se obtienen en un sistema convencional de lodos activos. Este hecho ha sido ampliamente constatado para este tipo de sistemas (Van Dijk y Roncken, 1997; Wagner y Rosenwinkel 2000;), pero los mecanismos por los cuales esto ocurre aún se encuentran en debate. Algunos autores sugieren que trabajar con altas edades del fango llevaría a tener una alta actividad endógena y que gran parte de la materia orgánica se utilizaría para mantenimiento celular siendo oxidada sin producir nueva biomasa. Otros autores han observado que este fenómeno está influenciado por la relación A/M aplicada a este tipo de sistemas que se encuentra normalmente por debajo de 0,4 g DQO/g SSV·d lo que llevaría a una gran competición de la biomasa por el sustrato. Wagner y Rosenwinkel (2000) han observado que para relaciones de A/M entre 0,1-0,2 g DQO/g SSV·d el crecimiento aparente se realiza muy lentamente.

En cuanto a la evolución de la biomasa adherida, se observó durante el primer período un incremento de la concentración de proteína principalmente a partir del día 90 de operación, lo que coincide con el incremento de la VCO a 4,0 kg DQO/(m³·d), indicando crecimiento heterótrofo en la biopelícula. La concentración de la biopelícula llegó a concentraciones de 2600, 1800 y 650 mg/L medida en términos de DQO, proteínas y polisacáridos, respectivamente. En el segundo período la concentración de polisacáridos se mantuvo prácticamente constante durante todo el período experimental.

Actividad de la biomasa en suspensión y adherida

En las Figuras 7 y 8 se presentan respectivamente las capacidades de oxidación de amonio y materia orgánica en el reactor. Estos valores se calcularon a partir de las actividades específicas nitrificantes y heterótrofas y la concentración tanto de la biomasa en suspensión como de la biopelícula. En la Figura 7 se observa que la capacidad total máxima de nitrificación del sistema es de 1,6 kg N-NH₄⁺/(m³·d) y que la biomasa en suspensión tiene una capacidad mayor que la biomasa adherida hasta el día 189. Posteriormente, ambas biombras alcanzan capacidades similares, para finalmente a partir del día 212 alcanzar una capacidad nitrificante mayor en la biopelícula. Esto indica que la biopelícula contiene una alta fracción de nitrificantes que se incrementa al manipular el TRS a 2,5 d, por tanto, lo que garantiza el mantenimiento de una alta capacidad y eficacia de eliminación de amonio del sistema a TRS bajos. La capacidad de oxidación de materia orgánica del BRHM se debe, por contra, a la presencia de biomasa en suspensión. La biomasa en suspensión tiene una

capacidad heterótrofa de hasta 3 kg DQO/m³·d, qque es mucho mayor que la que presenta la biopelícula, de 0,2 kg DQO/m³·d.

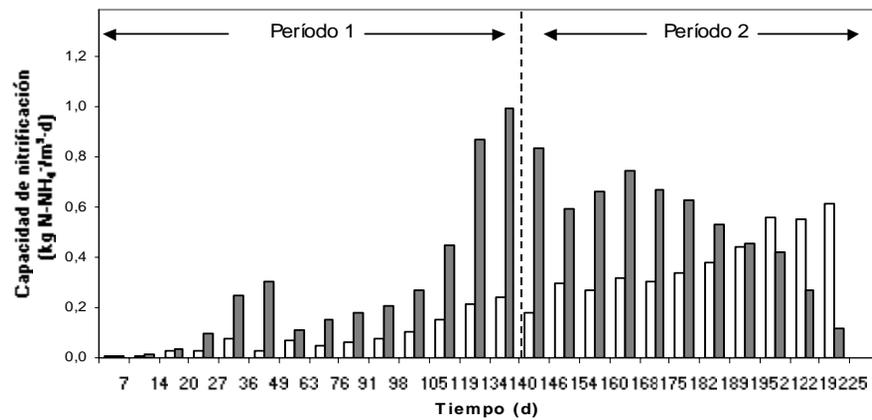


Figura 7. Capacidad nitrificante en la biopelícula (□) y en la biomasa en suspensión (■) del reactor híbrido de membrana.

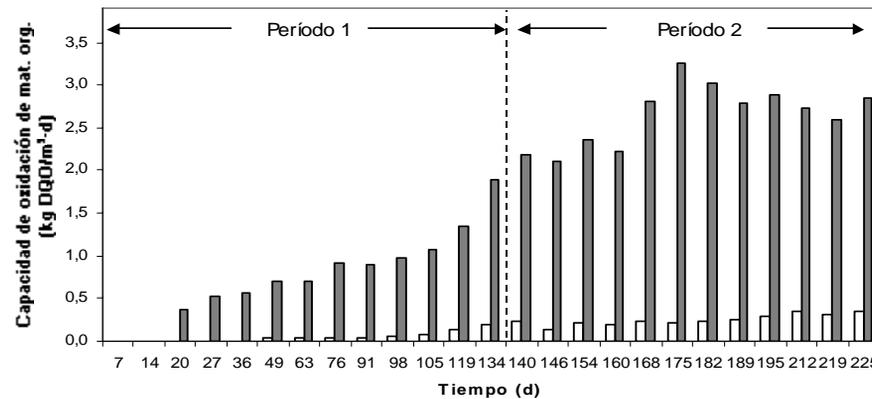


Figura 8. Capacidad de oxidación de la materia orgánica en el reactor híbrido de membrana: en la biopelícula (□) y en la biomasa en suspensión (■).

3.2. Biorreactor de Membrana (BRM)

El cometido de este estudio fue comparar la eficacia del sistema BRM, usando dos tipos de aguas residuales con características diferentes: vinazas, que presentan una concentración de DQO soluble y biodegradable elevada y baja concentración de sólidos en suspensión y aguas residuales de curtidurías, con una elevada concentración de DQO en suspensión y baja de DQO soluble fácilmente biodegradable.

En los siguientes apartados se muestran los resultados obtenidos durante todo el período experimental referentes a la eliminación de materia orgánica y operación del BRM, el efecto de la concentración de biomasa sobre el coeficiente de transferencia de oxígeno y la operación del módulo de membrana.

Eliminación de materia orgánica y nitrogenada en el BRM

Durante el período experimental el sistema operó a una temperatura en torno a 15°C, presentó un pH promedio de 6,6 y la concentración de oxígeno disuelto fluctuó entre 4 y 5 mg O₂/l. No se observó presencia de nitratos en el permeado hasta el día 103 de operación, manteniéndose a partir del día 104 y hasta el final de la operación una concentración promedio de nitratos de 50 mg N/L. En la Figura 9, se muestra la eliminación de la materia orgánica en términos de DQO para los dos tipos de aguas residuales industriales empleadas.

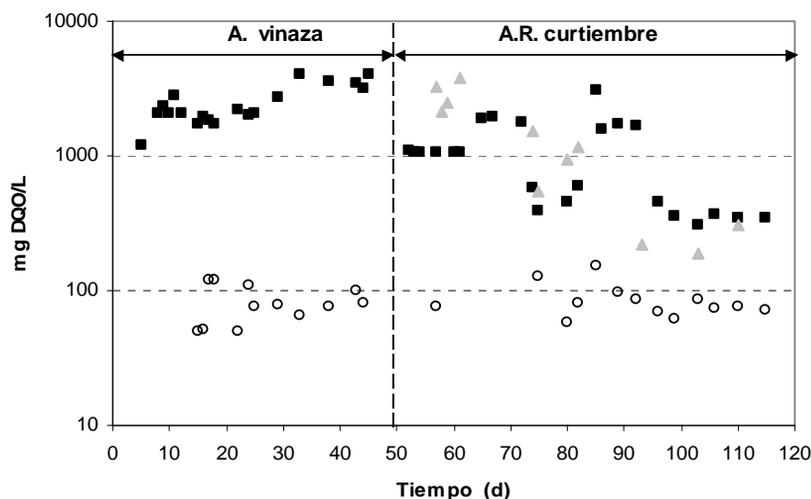


Figura 9. Concentración de materia orgánica en términos de DQO soluble, en el influente (■), reactor (▲) y permeado (○) del MBR.

Durante los primeros 50 días, el reactor se operó con vinazas con una concentración de materia orgánica entre 1000 y 4000 mg DQO/L y los restantes días de operación el reactor se alimentó con agua de la corriente de ribera de la industria de curtidos que

presentó una concentración de materia orgánica entre 2000 y 350 mg DQO/L. Durante prácticamente todo el período experimental e independiente del tipo y lote del agua residual, se obtuvieron concentraciones de DQO en el permeado menores a 100 mg DQO/L, siendo la concentración de materia orgánica presente en el permeado atribuible a la fracción soluble no biodegradable presente en ambas aguas residuales utilizadas.

A partir del día 51, en el que se comenzó a utilizar agua residual de la industria de curtidos, se realizó un seguimiento de la concentración de materia orgánica soluble en el reactor. Inicialmente se observó una acumulación de materia orgánica soluble, alcanzándose concentraciones superiores a la DQO_{total} del influente, disminuyendo posteriormente estos valores a concentraciones entre 200 y 300 mg DQO/L. La acumulación de materia orgánica puede ser atribuida a la presencia de materia orgánica coloidal que puede pasar a través del filtro Gelman Suport con un tamaño de poro de 0,45 μm con el que se suele determinar la materia orgánica soluble, pero que queda retenida por el sistema de membrana de filtración, con un tamaño de poro de 0,04 μm . En este sentido es importante señalar que la presencia de dichos niveles de materia orgánica en el reactor indica la presencia de una fracción contaminante que en los clásicos sistemas de lodos activos saldría con el efluente final al no ser materia orgánica sedimentable.

Para VCO entre 0,2 y 2,2 kg DQO/($\text{m}^3\cdot\text{d}$) se obtuvo una eficacia de depuración promedio superior a un 86%. La variación de la VCO prácticamente no afectó al porcentaje de eliminación de materia orgánica. Asimismo se observó que la eliminación de materia orgánica es prácticamente independiente de la concentración del influente, no así del tipo de influente. Estos resultados son análogos a los obtenidos por Rozzi y Malpei (2003) que mencionan que, para los sistemas de membranas, la eficacia del sistema es prácticamente constante y no se ve afectado por distintas concentraciones de materia orgánica del influente.

Las eficacias de eliminación de materia orgánica de las aguas de curtidos fueron similares a las obtenidas en el reactor híbrido de membrana, operando a VCO superiores a las del BRM. Otros autores (Yamamoto y Win, 1991) estudiaron el tratamiento de un agua residual de curtiembre con biorreactores de membrana, a escala de laboratorio, obteniendo porcentajes de eliminación de materia orgánica entre 93,7 y 96,3% utilizando un reactor en discontinuo con una unidad de membrana de fibra hueca (Mitsubishi Rayon Co Ltd, Japón). Goltara et al. (2003) alcanzaron un 90% de eliminación de materia orgánica presente en el agua residual, proveniente de la etapa de ribera del proceso de curtido, usando un módulo de fibra hueca Zenon ZW-1 sumergida en un sistema discontinuo (Sequencing Batch Reactor, SBR).

Rendimiento del módulo de membrana

En la Figura 10 se observan los valores de la PTM así como la permeabilidad alcanzados en el módulo de membrana en función del caudal de permeado durante los

distintos períodos de operación, indicando las flechas los días en que se realiza la limpieza química. Durante los primeros 60 días de operación, el flujo de permeado se mantuvo constante en 5 L/h. Entre los días 61 y 80 de operación el caudal se incrementó hasta alcanzar 10 L/h y posteriormente se disminuyó al caudal inicial de 5 L/h.

Antes de comenzar los experimentos, se determinó la permeabilidad intrínseca del módulo de membrana usando agua limpia, obteniéndose un valor de 207 L/(m²·h·bar). El módulo Zenon ZW-10 utilizado durante el período experimental presentó una permeabilidad menor que la del módulo ZW-500a (300 L/(m²·h·bar)) empleado en aplicaciones a escala industrial (Van der Roest et al. 2002), pero mayor que la del módulo Zenon ZW-1 (100 L/(m²·h·bar)) caracterizado y utilizado en el reactor híbrido de membrana a escala de laboratorio.

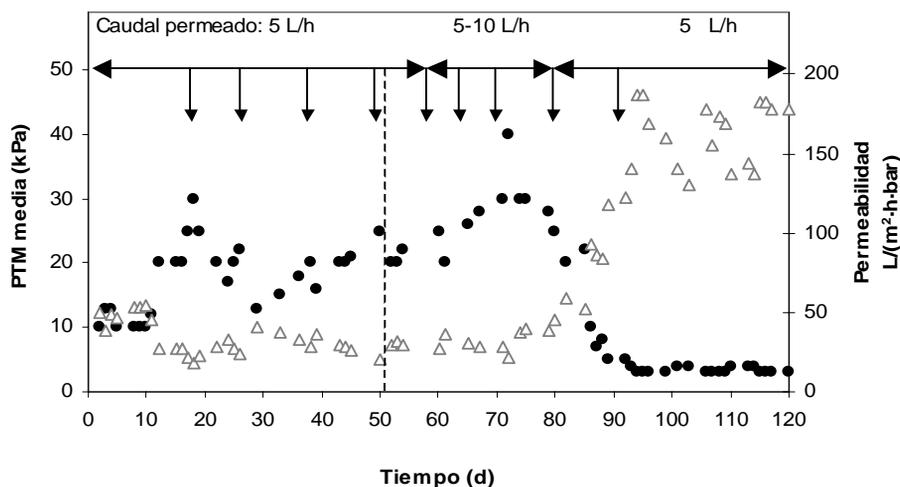


Figura 10. Presión transmembrana (●) y permeabilidad del módulo de membrana (△) durante la operación del BRM. Las flechas indican los días en que se realiza un contralavado químico.

Durante los primeros 18 días de operación, la PTM aumentó paulatinamente desde 10 kPa hasta alcanzar una PTM de 30 kPa, disminuyendo la permeabilidad de la unidad de ultrafiltración desde 55 L/(m²·h·bar) hasta 18 L/(m²·h·bar), por lo que se procedió a realizar el pertinente contralavado químico. Tras el contralavado se aprecia al día siguiente una disminución en torno a 5 kPa la PTM. A partir de ese momento cuando la PTM alcanza valores entre 20 y 25 kPa se realiza el correspondiente lavado químico. Estos contralavados se realizaron regularmente cada 10-12 días, aproximadamente hasta el día 95, a partir del cual la PTM se mantuvo en 5 kPa. Durante el período comprendido entre los días 60 y 70 se necesitó realizar lavados

químicos con más frecuencia que correspondió con el período en que se opera con la mayor concentración de sólidos en suspensión en el reactor (14 g SSV/L).

Transferencia de oxígeno en el BRM

Durante el período experimental se operó el sistema con una concentración de oxígeno disuelto comprendida entre 4-5 mg O₂/L. Estas concentraciones de oxígeno en el reactor se obtuvieron variando de forma manual la aireación cuando la concentración de oxígeno disminuía del rango mencionado. Se comprobó que la acumulación de SST en el sistema empeoraba la transferencia de oxígeno. Un problema comúnmente encontrado al operar con altas concentraciones de biomasa es la dificultad de lograr una buena aireación, siendo necesario incrementar costes de aireación para mantener una concentración de oxígeno adecuada en el reactor y evitar un ensuciamiento excesivo de la membrana evitando así una mayor frecuencia de limpieza de la membrana (Cicek et al. 2001).

Para VCO de 1 kg DQO/(m³·d) y concentraciones de biomasa entre 0,5 y 15 g SSV/L se observó que a medida que aumentaba la concentración de biomasa era necesario aumentar el flujo de aire desde 28 L/min hasta 112 L/min. Las altas concentraciones de biomasa disminuyeron la capacidad de transferencia de oxígeno en el sistema debido probablemente a un aumento de la viscosidad aparente del medio. Lübbeck et al. (1995) y Nagaoka et al. (2000) relacionan el aumento de la viscosidad con un mayor ensuciamiento de la membrana, además este aumento de la viscosidad hace necesario incrementar el flujo de aire para mantener una adecuada concentración de oxígeno en el reactor, incrementándose por tanto los costes energéticos de la aireación con respecto a los sistemas convencionales de lodos activos. Guardino (2001) al realizar una evaluación de los sistemas con membranas indica que el coeficiente de transferencia de oxígeno disminuye considerablemente a concentraciones de 20 g SSV/L.

Con objeto de evaluar la influencia de la concentración microbiana sobre la velocidad de transferencia de oxígeno se realizaron ensayos en los que se determinó el coeficiente de transferencia de oxígeno usando un método dinámico. Se observó que el coeficiente de transferencia disminuía al aumentar la concentración de SSV en el sistema, siendo más acusado el efecto cuando la concentración de biomasa es superior a 8 g SSV/L. Recientes investigaciones sugieren operar a concentraciones entre 10-11 g SSV/L para evitar problemas en la membrana y disminuir el consumo de energía (Van der Roest, 2002).

4. CONCLUSIONES

La combinación de un sistema híbrido con una unidad de filtración, permitió obtener un sistema con alta eficacia de eliminación capaz de operar a altas cargas de materia orgánica 4,5 kg DQO/(m³·d) y de amonio 1,2 kg N-NH₄⁺/(m³·d), obteniéndose un efluente de excelente calidad libre de sólidos en suspensión. Se alcanzaron porcentajes de eliminación de materia orgánica de un 95% durante prácticamente todo el período de operación, no afectando a esta eficacia el incremento de la VCO ni la disminución del TRS de la biomasa en suspensión. El porcentaje de nitrificación disminuyó desde un 97% alcanzado en el primer período a un 76% obtenido al final del período experimental, debiéndose esta disminución principalmente a la reducción del TRS de la biomasa en suspensión.

El reactor híbrido de membrana es una excelente alternativa para el tratamiento de aguas residuales industriales complejas, ya que el empleo del módulo de membrana permitió retener materia orgánica en suspensión y parte del material coloidal, obteniéndose así un efluente con unas concentraciones de materia orgánica de 50 mg DQO/L, valores inferiores a los obtenidos en el tratamiento de aguas de curtiembre en los sistemas de lodos activos.

El sistema llegó a alcanzar una capacidad de nitrificación de 1,6 kg N-NH₄⁺/(m³·d), debido a la presencia de las biopelículas. Se obtuvo también una alta capacidad de oxidación de materia orgánica de 3,5 kg DQO/(m³·d) debido a la presencia la biomasa en suspensión, que se vio favorecida al disminuir el TRS.

En el BRM piloto ZW-10, se alcanzaron porcentajes de eliminación de materia orgánica de un 86%. Este porcentaje dependió muy poco de la VCO aplicada pero si del tipo de agua utilizada como alimentación en el BRM. En las condiciones de operación utilizadas se obtuvieron efluentes de excelente calidad, libre de sólidos y con una baja concentración de materia orgánica siempre inferior a 100 mg DQO/L.

El aumento de la concentración de biomasa a valores superiores a 8 g SSV/L afectó negativamente la transferencia de oxígeno, siendo necesario incrementar el flujo de aire para mantener constante la concentración de oxígeno disuelto en el reactor. Los ensayos de la determinación del K_La indicaron que para concentraciones de biomasa superiores a 8 g SSV/L la transferencia de oxígeno disminuye claramente, por lo que es recomendable operar estos sistemas compactos con concentraciones de biomasa inferiores a 8 g SSV/L para evitar problemas de transferencia de oxígeno y reducir costes de aireación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración de la curtiduría PICUSA (Padrón, A Coruña-España). Asimismo, los autores agradecen la financiación por parte de la UE de este trabajo a través del proyecto INCO-EILT (Contrato ERB IC 18-CT98-0286).

REFERENCIAS

- APHA-AWWA-WPCF. (1998). Standard Methods for examination of water and wastewater. 20th Ed. Washington.
- Cicek N., Macomber J., Davel J., Suidan M.T., Audic J. and Genestet P. (2001) Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of membrane bioreactor. *Wat. Sci Tech.* 43:43-50.
- Cote P., Buisson H., Pound C. and Arakaki G. (1997) Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater. *Desalination* 113:189-196.
- Gander M.A., Jefferson B. and Judd S.J. (2000) Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality, *Water Sci Technol* 41:205-211.
- Goltara A., Martinez J. and Méndez R. (2003) Carbon and nitrogen removal from tannery wastewater with a membrane bioreactor. *Water Sci Technol* 48:207-214.
- Guardino R. (2001) Bioreactores de membrana (MBR) para la depuración de aguas residuales. *Tecnología del agua* 215:46-51.
- Günder B. and Krauth K. (1999) Replacement of secondary clarification by membrane separation results with tubular, plate and hollow fibre modules. *Water Sci Technol* 40 (4-5):311-320.
- Iaconi C., Lopez A., Ramadori R., Di Pinto A.C and Passino R. (2002) Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a period submerged filter (ABBR). *Water Res* 36:2205-2214.
- Jefferson B., Laine A.L., Judd S.J. and Stephenson T. (2000) Membrane bioreactor and their role in wastewater reuse. *Water Sci Technol* 4:197-204.
- Lübbeck S., Volgelpohl A. and Dewjanin W. (1995) wastewater treatment in a biological high-performance system with high biomass concentration. *Water Res* 29:793-802.
- Nagaoka H., Komo S., Yamanishi S. and Miya A. (2000) Influence of organic loading rate on membrane fouling in membrane separation activated sludge process. *Water Sci Technol* 41:10-11.
- Nah Y.M., Ahn K.H. and Yeom I.T. (2000) Nitrogen removal in household wastewater treatment using an intermittently aerated membrane bioreactor. *Environment. Technol* 21:107-114.
- Orhon D., Genceli E.A. and Sözen S. (2000). Experimental evaluation of the nitrification kinetics for tannery wastewaters. *Water S.A.* 26:43-50.

Oyanedel V. (2002) Desarrollo de reactores biológicos híbridos de alta capacidad para el tratamiento de aguas residuales. Tesis Doctoral. Departamento Ingeniería Química. Universidad de Santiago de Compostela.

Oyanedel V., Garrido J.M., Lema J.M. and Méndez R. (2003) A membrane assisted hybrid bioreactor for the post treatment of an anaerobic effluent from a fish canning factory. *J. Sci. Technol* 48 :301-309.

Oyanedel V., Campos J.L., Garrido J.M., Lazarova V. and Méndez R.(2005) Development of a membrane assisted hybrid bioreactor for ammonia and COD removal in wastewaters, *Journal of chem. Technol and Biotechnol* 80:206-215.

Rozzi A. and Malpei F. (2003) Perspectives of MBR use for agro-industrial wastewater treatment and reuse. International Conference. Application and perspectives of MBRs in wastewater treatment and reuse. Cremona.

Soto M., Veiga M.C., Méndez R. y Lema J.M. (1989) Semimicro COD determination method for high-salinity wastewater. *Environ. Technol. Lett* 10:541-548.

Van Dijk L. and Roncken G.C.G. (1997) Membrane bioreactors for wastewater treatment: the state of the art and new developments. *Water Sci Technol* 35:35-41.

Van der Roest H.F., Van Bente A.G.N. and Lawrence D.P. (2002) MBR-Technology in municipal wastewater treatment: challenging the traditional treatment technologies. *Water Sci Technol* 46:273-280.

Wagner J. and Rosenwinkel K-H. (2000) Sludge production in membrane bioreactors under different conditions. *Water Sci Technol* 41:251-258.

Weatherburn M.W. (1967). Phenol-hypochlorite reaction for determination of ammonia. *Anal. Chem* 28:971-974.

Yamamoto K. y Win M.K. (1991) Tannery wastewater treatment using a sequencing batch membrane reactor. *Water Sci Technol* 23:1639-1648.

Zaloum R. (1994) Membrane bioreactor treatment of oily wastes from metal transformation mill. *Water Sci Technol* 30:21-27.

TRATAMIENTO COMBINADO OXIDACIÓN AVANZADA-BIOLÓGICA DE UN EFLUENTE PROVENIENTE DE LA ETAPA DE PELAMBRE DE UNA INDUSTRIA DE CURTIEMBRE

Gladys Vidal¹, J. Nieto¹, H.D. Mansilla² y Cristian Bornhardt³

¹Centro de Ciencias Ambientales EULA

Universidad de Concepción Casilla 160-C, Concepción (Chile).

²Laboratorio de Recursos Renovables

Universidad de Concepción Casilla 160 – C, Concepción (Chile).

³Departamento de Ingeniería Química

Universidad de La Frontera Casilla 54-D, Temuco (Chile).

1. INTRODUCCIÓN

La industria de curtiembre genera de 50 a 60 m³ de efluentes por tonelada de piel tratada, en un proceso tipo batch. Las principales etapas de proceso son el pelambre, curtido y recurtido (Konrad *et al.*, 2002), generando una gran variedad de efluentes, caracterizados por su alta salinidad, materia orgánica, contenido de amonio, valores de pH extremos y la presencia de compuestos tóxicos específicos, tales como sulfuros y cromo (Cooman *et al.*, 2003; Rivela *et al.*, 2004). La aplicación de procesos biológicos para el tratamiento de este tipo de efluentes resulta limitado, debido a la presencia de compuestos inhibidores y/o recalcitrantes de elevado peso molecular, tales como proteínas.

La oxidación de materia orgánica puede ser mejorada usando procesos físicos y/o químicos. Dentro de este tipo de tratamiento se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POA) que utilizan una combinación de diferentes agentes oxidantes (cloro, ozono, Fe(II), H₂O₂), en presencia de radiación UV y/o catálisis en presencia de TiO₂. Debido a su fuerte capacidad oxidativa, estos procesos pueden oxidar químicamente los compuestos recalcitrantes de un efluente y con ello, mejorar la biodegradabilidad del efluente. Por todo ello, se han realizado trabajos cuyo objetivo es incorporar una etapa de un POA antes de un sistema biológico para mejorar la eliminación global de materia orgánica del sistema (Jochimsen and Jekel, 1997; Jochimsen *et al.*, 1997).

El objetivo de este trabajo ha sido evaluar la biodegradación de un efluente de pelambre generado en una curtiembre local, mediante un proceso combinado oxidación avanzada/biológico, usando en forma conjunta H₂O₂/Fe⁺² o Fe⁺³, conocido como reactivo Fenton, seguido de un tratamiento por lodos activados.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Efluente crudo

Se trabajó con efluentes provenientes de la etapa de pelambre de una industria de curtiembre local. Los efluentes se filtraron previamente para eliminar los sólidos suspendidos, grasas y trozos de piel. El efluente crudo se diluyó entre 5 y 13 veces, dependiendo de la velocidad de carga orgánica (VCO) de trabajo aplicada al reactor.

2.2. Pretratamiento mediante un Proceso de Oxidación Avanzada (POA)

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente (Nieto *et al.* 2001), el efluente fue diluido 8-, 4- y 2-veces y luego fue sometido a oxidación mediante reactivo Fenton durante 15 minutos en un reactor batch agitado de 1 L de volumen útil. Después de 30 min de sedimentación, el efluente de la etapa de pelambre oxidado fue separado del lodo residual. Las relaciones H_2O_2/Fe^{2+} y H_2O_2/DQO utilizadas fueron de 9 y 4, respectivamente (Tang and Huang, 1997).

2.3. Tratamiento aeróbico mediante lodos activados (LA)

Se trabajó con un sistema de lodos activados, constituido por un reactor aerobio (1,8 L) y un sedimentador (0,8 L) (Figura 1). En el sistema se trató durante 27 días el efluente de pelambre pretratado por el POA. La operación se inició a baja velocidad de carga orgánica (0,43 gDQO/L.d) y relación DBO_5/DQO igual a 0,31, siendo la VCO posteriormente incrementada hasta 1,6 gDQO/L.d. El tiempo de retención hidráulico (TRH) se mantuvo constante a 1 d. El sistema se operó con una elevada concentración de biomasa, de hasta 35 g SSV/L, correspondiente a una relación F/M (Alimento/Microorganismos) de 0,01 a 0,02 d^{-1} .

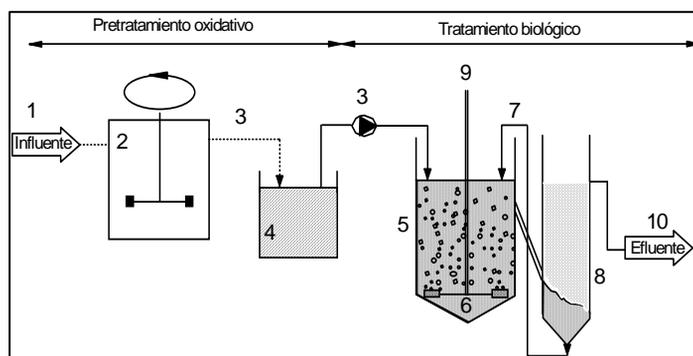


Figura 1: Sistema de tratamiento combinado POA-Biológico.

1. Influyente; 2. POA-batch agitado; 3. Efluente del tratamiento POA; 4. Tanque de sedimentación/almacenamiento; 5. Reactor aeróbico; 6. Biomasa; 7. Recirculación de la biomasa; 8. Clarificador secundario; 9. Sistema de aireación; 10. Efluente final

La concentración de oxígeno disuelto en el reactor se mantuvo sobre 6 mg/L, suministrado mediante un sistema de difusión, que además produce mezcla en el sistema. Las propiedades de sedimentación del lodo se evaluaron mediante el índice volumétrico del lodo (IVL).

2.4. Bioensayos

Influyente y efluente se sometieron a ensayos de toxicidad aguda con exposición a *Daphnia pulex* y *Daphnia magna* juveniles (<24h) durante 24 h – 48 h. El indicador de muerte de dichos organismos fue la inmovilidad de éstos cuando el vaso que los contenía era agitado. Este procedimiento fue realizado al final del tiempo de exposición. Los organismos provienen de cultivos de laboratorio de acuerdo a USEPA (1993). Al inicio y final de cada ensayo se determinó la concentración de oxígeno, pH y conductividad. Los cultivos se realizaron a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y se consideró un foto-periodo de 16 h de luz y 8 h de oscuridad, para mantener los daphnideos en etapa reproductiva. La dureza del agua se controló en el rango de 125 a 250 mg/L como CaCO_3 y el pH en el rango entre 7,52 y 8,60.

En cada ensayo se consideraron 4 réplicas, cada una de las cuales contenía 5 organismos. Para cada determinación se hizo un ensayo de control. Las concentraciones medias letales a 24 y 48h (LC_{50}) se calcularon mediante el método apropiado de Probit y Spearman-Kärber (Finney, 1971).

2.5. Métodos analíticos

La determinación de los parámetros DQO, DBO_5 , Color, Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV), Nitrato (N-NO_3^-), Nitrito (N-NO_2^-), Sulfuro (S^{2-}), Sulfato (SO_4^{2-}), Cloruro (Cl^-) y Amonio (N-NH_4^+) se realizó de acuerdo al Standard Methods (APHA, 1985). El Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK) se determina por digestión con ácido sulfúrico y catalizador de selenio, destilado en un aparato Kjeldahl y titulado con ácido clorhídrico. Para la determinación de DQO, DBO_5 , Color, N-NO_3^- , N-NO_2^- , NTK, S^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- y N-NH_3 las muestras fueron previamente filtradas con una membrana de 0,45 μm .

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Caracterización del efluente crudo

En la Tabla 1 se presentan los valores medios de los parámetros físico-químicos del efluente de curtiembre crudo, siendo los valores medios de DQO y DBO_5 34,9 y 8,8 g/L, respectivamente. Además, las muestras de efluente presentan altos contenidos de NTK (2.040 – 4.275 mg/L), cloruro (18,4 – 27,1 g Cl^- /L) y sulfuro (1,05 – 1,3 g S^{2-} /L). La elevada concentración de sales en el efluente podría afectar a la actividad de la biomasa del sistema de lodo activado.

Tabla 1: Características del efluente crudo

Parámetro	Unidad	Promedio	Rango
pH		12,34	12,31- 12,38
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	34.900	29.600 – 40.600
Demanda Biológica de Oxígeno	mg/L	8.795	7.005 – 10.584
Color	UPtCo	26.095	21.540 – 30.650
Sólidos totales	mg/L	45.540	39.230 – 52.670
Sólidos volátiles	mg/L	21.377	15.520 – 32.510
Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK)	mg/L	3.085	2.040 – 4.275
Nitrógeno amoniacal	mg/L	220	189 – 275
N-Nitrito	mg/L	0,25	0,14 – 0,50
N-Nitrato	mg/L	0,66	0,20 – 1,60
Cloruro	mg/L	21.867	18.400 – 27.100
Sulfuro	mg/L	1.149	1.048 – 1.284
Sulfato	mg/L	247	100 – 330

3.2. Pretratamiento mediante un Proceso de Oxidación Avanzada

En la Tabla 2 se muestran los resultados del pretratamiento usando un POA con el reactivo Fenton. El rango de eficacia de eliminación de DQO y DBO₅ fue de 85 y 91%, respectivamente. Por otro lado, el pretratamiento de POA produjo un incremento en la biodisponibilidad de la materia orgánica, desde la relación DBO₅/DQO de 0,25 en el efluente proveniente de la industria, hasta un 0,33 en el efluente tratado.

Tabla 2: Eliminación de materia orgánica en el pretratamiento mediante POA

Dilución efluente	Después de POA				
	DQO		DBO ₅		DBO ₅ / DQO
	(mg/L)	% eliminación	(mg/L)	% eliminación	
8	418	87	130	85	0,31
4	726	91	231	88	0,32
2	1.643	90	602	87	0,37

3.3 Tratamiento biológico

En la Tabla 3 se presentan los resultados parciales y totales de eliminación de materia orgánica en el proceso combinado de tratamiento POA-Biológico. Los resultados de reactor de LA muestran que la eficacia de eliminación de DQO y DBO₅ están en el rango entre 34-58 % y 59-69 %, respectivamente. Se pudo observar que la eliminación de materia orgánica del tratamiento combinado fue siempre mayor que la eliminación del sistema biológico, como única etapa de tratamiento. Parte de la DQO contenida en el efluente de pelambre es altamente recalcitrante, pero una fracción de ella es degradada químicamente en la etapa del POA y queda biodisponible para el tratamiento biológico. De esta manera, la eficacia de eliminación de materia orgánica del proceso combinado POA-Biológico estuvo en el rango entre 91 y 96%. En el rango estudiado, la influencia de la VCO parece no ser significativa.

Tabla 3: Eliminación de materia orgánica parcial y total del proceso combinado POA y tratamiento biológico (LA)

VCO (gDQO/L.d)	Promedio eliminación de materia orgánica (%)			
	Lodo Activado (LA)		POA+LA	
	DQO	DBO ₅	DQO	DBO ₅
0,3	34	59	91	94
0,2	58	69	96	96
1,0	40	69	94	96

El sistema de LA fue muy estable durante el periodo de operación. A pesar de la elevada concentración de biomasa en el reactor (13 a 35 g SSV/L), las propiedades de sedimentación fueron muy buenas, con valores de IVL inferior a 15 mL/mg SSV. Además, la fracción orgánica de los sólidos suspendidos totales aumentó progresivamente, debido a lo que la relación SSV/SST aumentó a 0,8 – 0,9, indicando que los componentes inorgánicos fueron eficazmente separados en el proceso de sedimentación del POA.

En la Figura 2 se muestra la variación de la DQO y DBO₅ a lo largo de las diferentes etapas de tratamiento. Se utilizó en este caso una dilución de 8 del efluente del proceso de pelambre. La relación promedio de DBO₅/DQO en el efluente del proceso de pelambre es de 0,25 (ver Tabla 1). Esta relación cambió a 0,31 y 0,19 después del POA y LA, respectivamente. La Figura 2 muestra que la degradación del influente se incrementa con el POA, y por lo tanto el tratamiento biológico mejora la eliminación de la DQO y DBO₅. Bornhardt *et al.* (2001) habían indicado que el sistema de LA

operando en una sola etapa en condiciones similares a la de este estudio, permitía obtener eliminaciones del 60%.

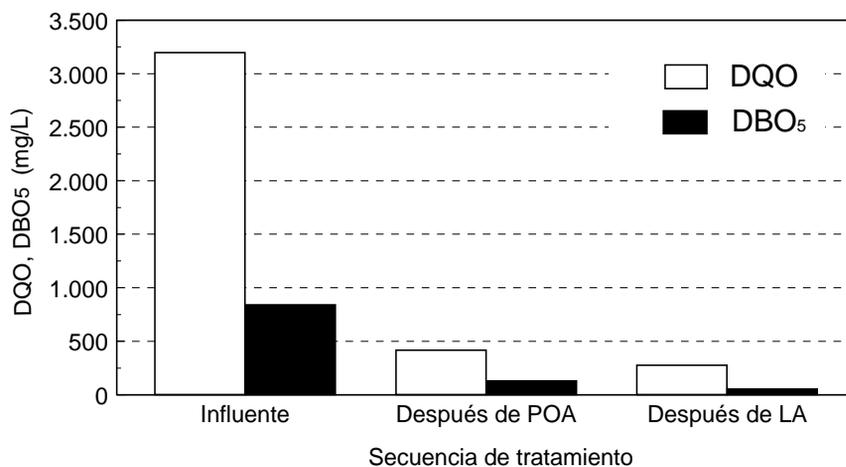


Figura 2: DQO y DBO₅ en las diferentes etapas de tratamiento. Influyente con dilución igual a 8 (VCO en el LA 0,43 gDQO/L·día).

Por otra parte, los bioensayos con daphnideos muestran que *D. pulex* fue más sensible para detectar el efecto tóxico de los componentes del influente y efluente tratado. Más aún, según este tipo de bioindicadores, la secuencia de tratamiento no proveyó eliminación de toxicidad alguna. En la Figura 3 se muestran los resultados de toxicidad aguda del influente y efluentes provenientes de las distintas etapas de tratamiento expuestos a *D. magna*.

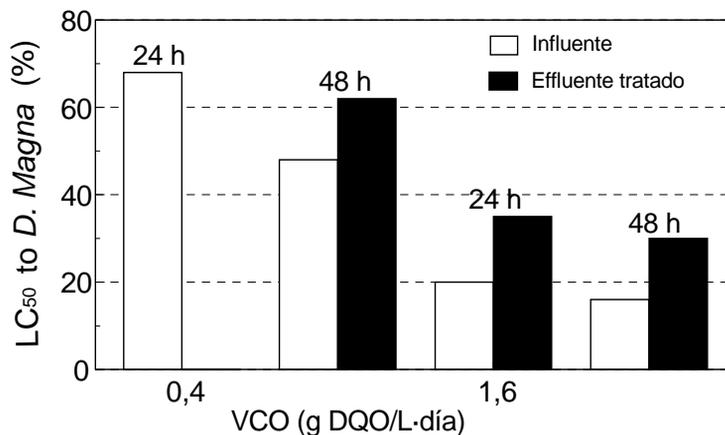


Figura 3: Influencia del tratamiento combinado POA-biológico sobre la toxicidad sobre *Daphnia magna*.

Como se esperaba los efluentes tratados a elevadas VCO muestran un mayor efecto tóxico en una exposición de 48 horas al bioindicador. Además, el tratamiento combinado POA-biológico produjo solo una reducción parcial de toxicidad (rango de reducción entre 10 – 30%). Esto es corroborado por los resultados de Cooman *et al.* (2003), que indica que el efecto tóxico en los efluentes permanece asociado a los compuestos inorgánicos provenientes del efluente de pelambre.

4. CONCLUSIONES

Una estrategia combinada de tratamiento POA/Biológico puede favorecer la eliminación de materia orgánica sobre el 95% de un efluente proveniente de la etapa de pelambre de una industria de curtiembre. El tratamiento combinado POA/biológico produjo una eliminación parcial de la toxicidad medida a través de *D. magna* y *D. pulex*. Sin embargo, en investigaciones futuras se debería considerar el estudio de la secuencia de tratamiento biológico-POA-biológico para un efluente de este tipo, con el objetivo de optimizar la adición de reactivos y minimización de la producción del lodo residual debido a la etapa de oxidación avanzada.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Proyecto INCO-DC N° ERB IC18-CT98-0286 “Reduction of environmental impacts of leather tanneries (EILT)”.

REFERENCIAS

- APHA-AWWA-WPCF (1985). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 16th Ed. Washington.
- Bornhardt C., Nieto J., Cooman K. and Vidal G. (2001). Activated sludge treatment and toxicity evaluation of tannery wastewater streams. *2nd IWA World Water Congress*, October 15-19, Berlin, Germany.
- Cooman K., Gajardo M., Nieto J., Bornhardt C. and Vidal G. (2003). Tannery wastewater characterization and toxicity effects on *Daphnia* spp. *Environmental Toxicology*, **18**(1), 45-51.
- Finney D. J. (1971). *Probit analysis*, 3rd ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Jochimsen J.C. and Jekel M.R. (1997). Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Wat. Sci. Technol.*, **35**(4), 337-345.

Jochimsen J., Schenk H., Jekel M., Hegemann, W. (1997). Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Wat. Sci. Technol.*, **36**, 209-216.

Konrad C., Lorber K. E., Méndez R., Lopez J., Muñoz M., Hidalgo D., Bornhardt C., Torres M. and Rivela B. (2002). Systematic analysis of material fluxes at tanneries. *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **86**(1), 18-25.

Nieto J., Lizama C., Bornhardt C., Vidal G., Freer J. and Mansilla H.D. (2001). Advanced oxidation of biologically treated tannery effluent. *XXIV Jornadas Chilenas de Química*, November 28-30, Temuco, Chile.

Rivela B., Bornhardt C., Vidal G. and Méndez R. (2004). Towards a cleaner production in developing countries: A case study in a chilean tannery. *Waste Management & Research*. **22**, 131-141

Tang Z. and Huang P. (1997). Stoichiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants. *Environ. Technol.*, **18**, 13-23.

USEPA (1993). Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms. EPA-600/4-90-027F. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH USA.

TRATAMIENTO TÉRMICO DE RESIDUOS SÓLIDOS DE LA INDUSTRIA DE CURTIEMBRE: EMPLEO DE VIRUTAS DE PIEL HÚMEDAS EN LA INDUSTRIA DE FABRICACIÓN DE LADRILLOS

Karl E. Lorber

Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik

Montanuniversität Leoben

Peter-Tunner-Straße 15 A- 8700 Leoben (Austria)

1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de curtido, aproximadamente el 40% de la entrada de cromo al proceso se incorpora al producto final, el 56% de este cromo se mantiene en el efluente (aguas residuales del proceso) y el restante 4% permanece como residuo sólido contaminado.

Alrededor de un 15% del total de residuo sólido generado se produce en las etapas de curtido y recurtido. Este porcentaje se corresponde con una generación de 70-120 kg por tonelada de piel salada (kg/t_{phs}) (Konrad et al. 2000; Konrad et al. 2002). Las principales fracciones de residuo sólido con cromo se generan en la producción de *wet blue* (virutas y recortes, polvo procedente del pulido) y en la planta de tratamiento de aguas lodos).

En los estudios realizados en el proyecto EILT, se ha estimado una generación en torno a 120 kg/t_{phs} de virutas y recortes asociados a la producción de *wet blue*, con una concentración de 1,7% de Cr_2O_3 sobre base seca y un contenido en humedad del 55%, lo que corresponde con una carga de 0,63 $\text{kg Cr/t}_{\text{phs}}$. Considerando las alternativas existentes para la gestión de residuos que contienen cromo, es importante destacar que hasta el momento actual no se ha encontrado una solución práctica realmente satisfactoria.

La prevención es solamente posible hasta un cierto límite, puesto que la utilización de procesos de curtidos libres de cromo no es técnicamente factible para la producción de todos los tipos de cuero (por ejemplo, para la producción de cueros de zapato).

El reciclaje de cromo mediante su extracción a partir de las virutas y de los recortes de piel durante el proceso no se ha puesto en práctica por motivos económicos. La utilización directa de éstos residuos para la producción de LEFA (es decir, empleo de fibras en la fabricación de calzado) es limitado y depende de la situación del mercado.

La combustión de residuos de curtido con contenido en cromo conduce a la formación de Cr^{6+} y no puede ser llevada a cabo mediante co-incineración (por ejemplo, en cementeras), sino que requiere instalaciones de incineración de residuos peligrosos,

con un coste muy elevado. La pirólisis y la gasificación de residuos con cromo hasta hoy en día han sido solamente desarrolladas a escala piloto.

El tratamiento biológico (compostaje) no resulta útil, puesto que el cromo, elemento tóxico, permanece en el producto y la deposición final en vertedero no se presenta como una alternativa ambientalmente favorable, debido al contenido en Cr y COT del residuo (Konrad et al. 2000; Lorber & Konrad 2002a, 2002b). Todo parece indicar que en la actualidad el problema de la gestión de los residuos con contenido en cromo continúa sin haber sido resuelto en la práctica.

En contribuciones previas (Rubelli 2002) (Lorber et al. 2003), se ha planteado como alternativa de gestión el empleo de las virutas y recortes de *wet blue* en la industria del ladrillo mediante tratamiento térmico. El fundamento que sostiene esta propuesta es la inmovilización e incorporación del cromo a un producto cerámico (Aquiari et al. 2002; Belyakov et al. 1998; Keramic Institut 2000). Hasta el momento, la adición de material residual orgánico (por ejemplo, el lodo procedente de la industria de pasta y papel) ya se ha aplicado en la fabricación de ladrillos como aditivo para la formación de poros, que resulta necesario para conferirle al ladrillo algunas de las propiedades requeridas (por ejemplo, aislamiento térmico).

Cuando se emplea un residuo como aditivo en la fabricación de ladrillos, ha de prestarse atención a una serie de requerimientos prácticos:

- i) No debe haber un aumento de emisiones (ni olores) durante el proceso de fabricación del ladrillo.
- ii) No debe producirse una formación incontrolada de cromato (CrO_4^{2-}) o lixiviado de Cr^{6+} del producto.
- iii) No debe apreciarse un deterioro en la calidad del producto (propiedades físicas y mecánicas del ladrillo).
- iv) No debe modificarse el color (rojo) del ladrillo.

Para evaluar el posible uso de virutas *wet blue* como aditivo en la fabricación de ladrillos (la formación de poros es necesaria para mejorar sus propiedades como aislante térmico), se han desarrollado experimentos a escala de laboratorio para dar respuestas a las siguientes cuestiones:

¿Qué porcentaje de virutas *wet blue* se pueden incorporar a la matriz de arcilla para la fabricación de ladrillo?

¿Cuál debe ser la temperatura óptima para la calcinación del ladrillo?

¿Qué impacto tiene la adición de residuo en las propiedades mecánicas, físicas y químicas del ladrillo?

¿Pueden alcanzarse los valores límites de Cr^{6+} del *Standard Leaching Test* (prueba estándar de lixiviación), una vez que los ladrillos usados se depositen en un vertedero de residuos de demolición?

¿Puede mejorarse la inmovilización del cromo en el ladrillo mediante la adición de sustancias auxiliares?

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En la Tabla 1 se muestran las características de los materiales que han sido empleados en los ensayos de laboratorio.

Las probetas para los ensayos se realizaron mezclando aproximadamente 50 g de arcilla con diferentes porcentajes de virutas *wet blue*: 0%, 1%, 2,5%, 5% y 7,5% (expresados en porcentaje sobre peso del material húmedo).

Tabla 1: Características de las virutas *wet blue* y de la arcilla empleadas en la fabricación de probetas.

Material	Parámetro							
	PI	PCS	COT	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr
	(%)	(MJ/kg)	(%ph)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Virutas <i>wet blue</i>	87,9	14,3	30,4	-	0,66	1,97	0,07	3,9
Arcilla	7,7	-	n.d.	65,9	1,12	14,6	5,4	-

PI: Pérdida en ignición; PCS: Poder Calorífico Superior; COT: Carbono Orgánico Total; Los % se expresan sobre base húmeda.

Las probetas de ladrillo, en forma de disco y de plato (“galletas”) se secaron previamente al aire y finalmente se calcinaron en condiciones de temperatura controladas (850, 950, 1.050 y 1.100 °C), empleando un horno cerámico (Figura 1).

Con el objetivo de analizar la posible influencia de aditivos en el comportamiento de los lixiviados de los ladrillos, se realizó otra serie de experimentos, con diferentes contenidos en bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), silicafume (material residual compuesto principalmente por SiO_2) y sulfato ferroso (FeSO_4) como sustancias auxiliares para la inmovilización del cromo. La masa empleada en la preparación de las probetas fue aproximadamente 50 g, permaneciendo una masa de aproximadamente 40 g y 35 g después de las etapas de secado y calcinación, respectivamente. La composición química de las probetas, con y sin adición de virutas *wet blue*, se presentan en la Tabla 2.

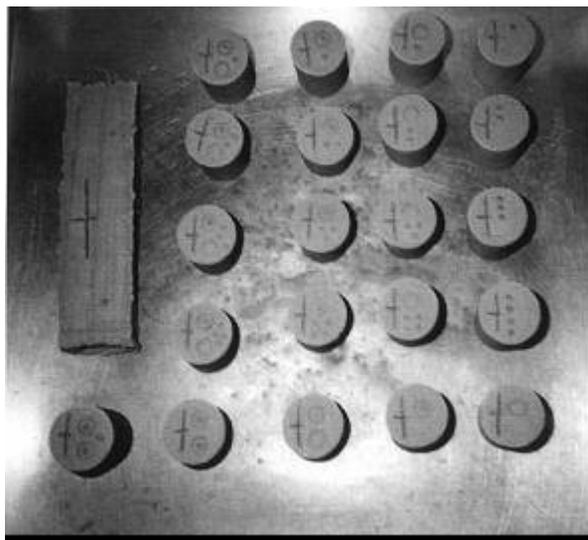


Figura 1: Pruebas de calcinación de probetas de ladrillo con diferentes concentraciones de virutas *wet blue* o polvo de pulido (0%, 1%, 2,5%, 5% y 7,5%).

Tabla 2: Composición de las probetas de ladrillo con adición de un 7,5% de virutas y de la probeta sin aditivos (blanco) a una temperatura de calcinación de 850° C.

Material	Parámetro							
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	Cl
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Blanco	68,8	1,3	18,2	5,6	-	0,73	0,04	-
Probeta	66,7	1,4	17,9	6,2	0,49	1,1	0,78	0,02

Los % se expresan sobre base húmeda.

Sobre las probetas descritas anteriormente se realizaron los siguientes análisis y ensayos:

i) Propiedades físicas y mecánicas:

- Densidad aparente (g/cm³)

- Capacidad de retención de agua, expresada en porcentaje sobre base seca (%ms)
- Cambio longitudinal (Contracción) (%)

ii) Propiedades químicas y comportamiento de lixiviado

- Análisis químicos: Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, Espectrometría de Absorción Atómica, Cromatografía iónica (IC).

- Test Estándar de Lixiviación (24 h, con agua desionizadas y relación Sólido/Líquido= 1:10).

iii) Análisis de Difracción de Rayos X (DRX)

iv) Análisis Termogravimétrico (ATG) y Análisis Diferencial Termogravimétrico (ADTG)

3. RESULTADOS

A continuación se presenta una selección de los resultados obtenidos en las diferentes series de ensayos.

3.1. Densidad aparente y capacidad de retención de agua de los ladrillos

La densidad aparente (g/cm^3) y la capacidad de retención de agua (% sobre masa seca) son propiedades que pueden ser utilizadas para la cuantificación de la porosidad de la probeta de ladrillo. En un ensayo simple a escala de laboratorio, se analizó la influencia de los siguientes factores en las propiedades de las muestras:

- i) Cantidad de viruta *wet blue* añadida.
- ii) Temperatura de calcinación de las probetas.
- iii) Periodo de remojo (tiempo de exposición en agua).

Como cabía esperar, el aumento en la proporción de viruta añadida o la disminución en la temperatura de calcinación del ladrillo, tienen un efecto de reducción de la densidad de las muestras, ocasionado por un incremento en la porosidad. Esto se corresponde con la capacidad de retención de agua observada en las muestras de ladrillo (Figura 2).

Obviamente, la capacidad de retención de agua de las muestras de ladrillo aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de viruta *wet blue* añadido o se disminuye la temperatura de calcinación. A una temperatura de 1.100°C , la formación de poros en el ladrillo es significativamente menor en comparación con los ensayos realizados a $850\text{-}900^\circ\text{C}$. En su conjunto, la capacidad de retención de agua observada en las muestras se mantuvo en un rango aceptable para ladrillos normales, lo que significa que las propiedades mecánicas no se deterioran con la adición de estas cantidades de viruta *wet blue* durante la fabricación del ladrillo.

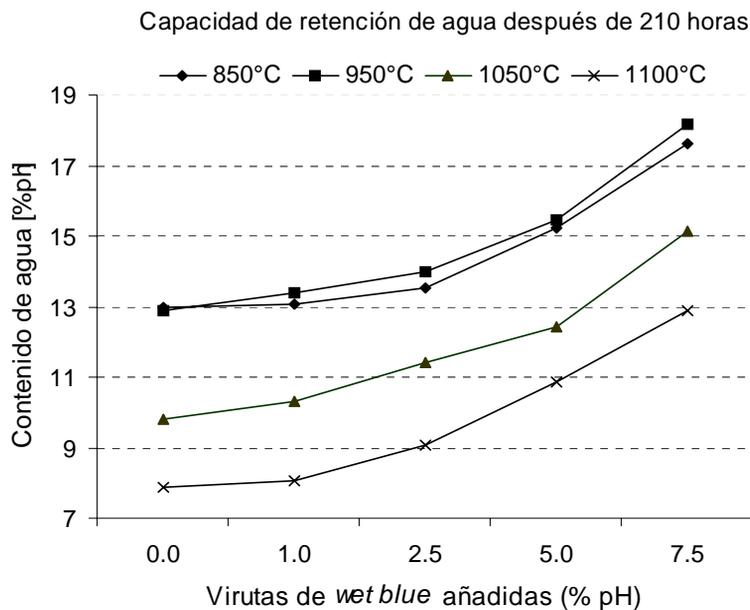


Figura 2: Capacidad de retención de agua de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas en función del porcentaje de virutas *wet blue* añadidas.

3.2. Cambio longitudinal (Contracción) durante el secado y la calcinación

Como se muestra en la Figura 3, el efecto apreciado no es significativo. Se observa sólo una ligera contracción (<9%) en las probetas con cantidades más elevadas de viruta añadida.

3.3. Análisis de Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de DRX permite identificar las fases minerales presentes en las muestras. En principio, cabría esperar cambios en el espectro de difracción de las muestras de las probetas que contienen viruta, con respecto a las muestras de ladrillo normal (blancos). Al comparar los espectros en la Figura 4, se observa la formación de la fase mineral Cr_2O_3 en las muestras de ladrillo en las que previamente se había realizado la adición de virutas, que contienen $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Se encontró que el pico de Cr_2O_3 aumenta a medida que se incrementa la temperatura de combustión de las muestras.

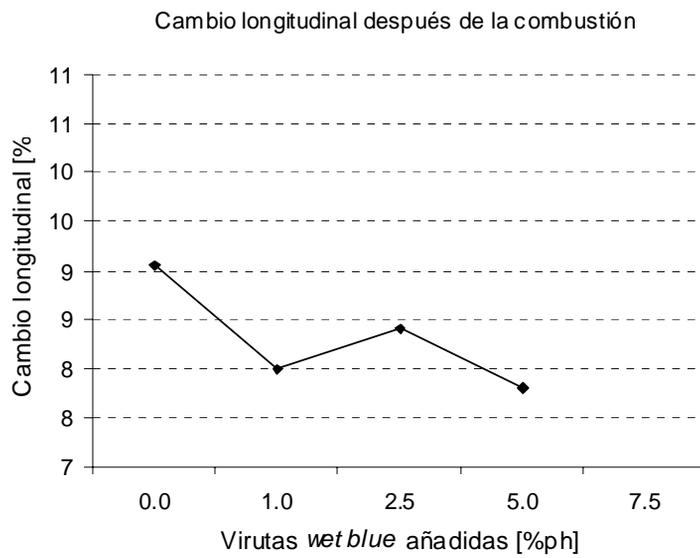


Figura 3: Contracción de las probetas después del secado y calcinación a 1.100° C.

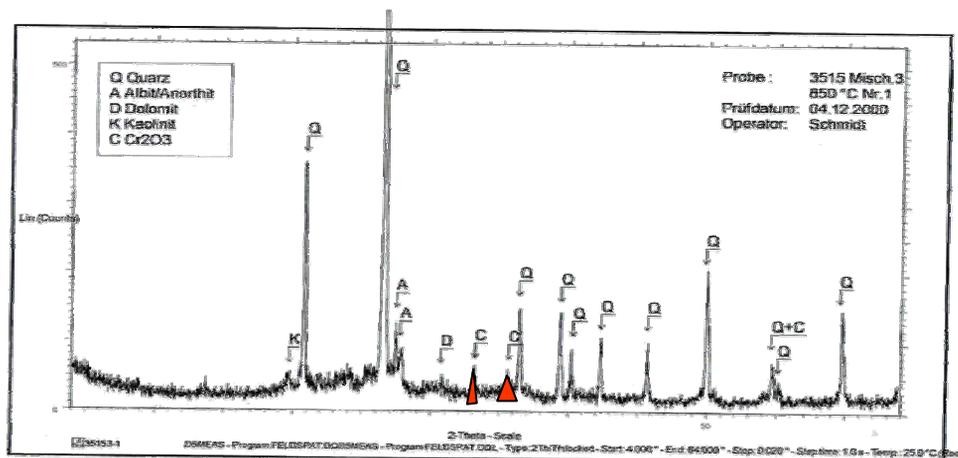


Figura 4: Espectro DRX de las probetas que contenían un 5% de virutas *wet blue* a una temperatura de calcinación de 1.050° C.

Cuando se añade sulfato ferroso en la preparación de las probetas para la inmovilización del cromo, lamentablemente no se observa formación de una fase insoluble de $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, probablemente debido a que la temperatura de calcinación máxima aplicada (1.100°C) no era la adecuada..

3.4. Análisis Termogravimétrico (ATG) y Análisis Diferencial Termogravimétrico (ADTG)

Los análisis Termogravimétrico y Diferencial Termogravimétrico (ATG y ADTG) permiten observar las reacciones exotérmicas y endotérmicas, así como el aumento o disminución de masa de las probetas a diferentes temperaturas. Una vez más, cabría esperar diferencias entre las curvas TG y DTA de las muestras de ladrillos con y sin adición de virutas *wet blue*.

La comparación entre los tres gráficos mostrados en las Figuras 5 a,b,c permite observar las siguientes diferencias:

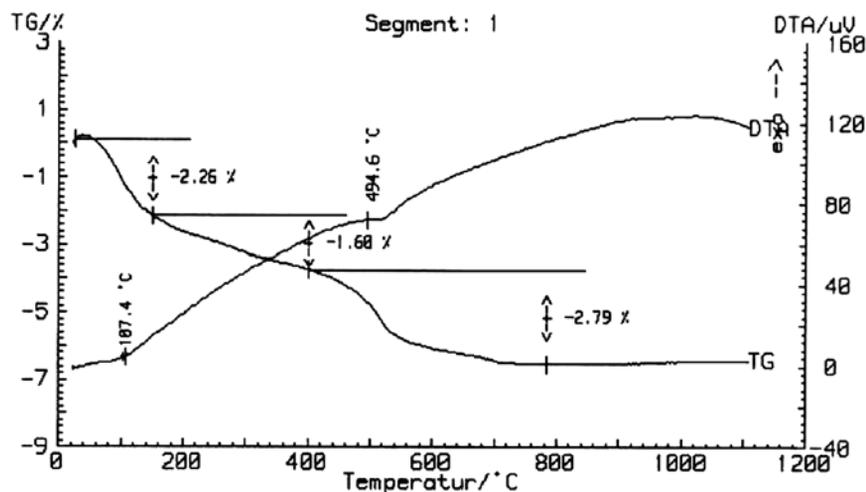


Figura 5a: Curvas ATG y ADTG para las probetas secadas con aire, sin virutas *wet blue* (blancos).

No se aprecia una diferencia significativa en las muestras de arcilla, con y sin virutas, hasta alcanzar una temperatura de 400°C . En la Figura 5b se observa una fuerte reacción exotérmica (con dos picos en 458 y 507°C) y una pérdida de peso de $5,5\%$ entre 400 - 560°C , ocasionada por la oxidación de la materia orgánica y la descomposición de CO_2 en la muestra elaborada adicionando viruta *wet blue*.

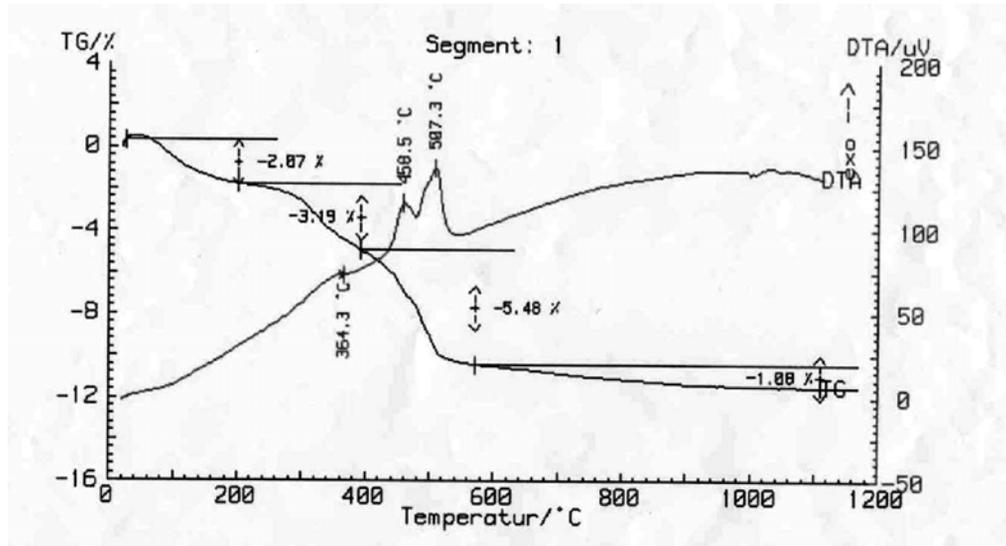


Figura 5b: Curvas ATG y ADTG de las probetas secadas con aire, conteniendo un 7,5% de virutas *wet blue*.

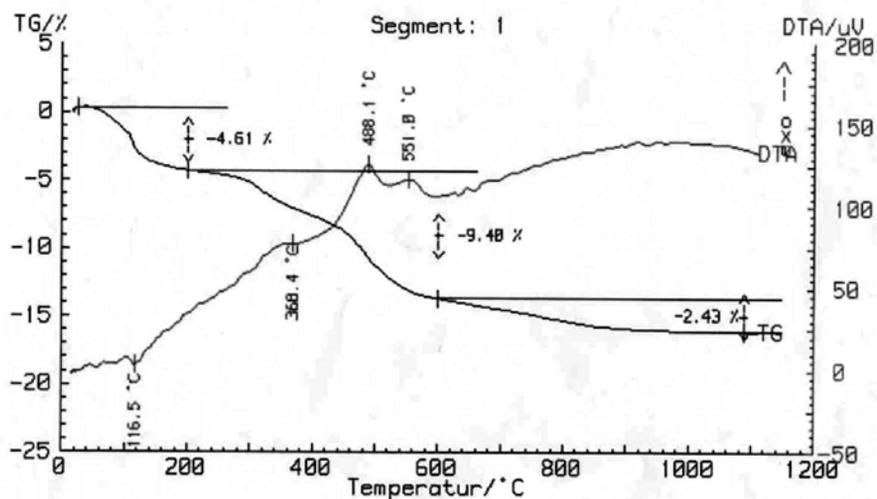


Figura 5c: Curvas ATG y ADTG de las probetas secadas con aire, conteniendo un 7,5% de virutas *wet blue* y un 5% de FeSO_4 .

Cuando se añade un 5% de FeSO_4 a la arcilla para la inmovilización del cromo (Figura 5c), la fuerte oxidación exotérmica de las virutas se desplaza a temperaturas más elevadas (488 y 551° C, respectivamente). A una temperatura de 600° C se observa en la curva ATG una nueva pérdida de peso, probablemente debido a la

producción de SO_3 a partir del sulfato ferroso añadido. En las muestras en las que se adiciona un 1% de bórax y un 5% de silicafume junto con un 7,5% de viruta *wet blue*, el resultado observado en las curvas TG y DTA es similar al que se muestra en la Figura 5b, excepto en lo que respecta a los picos de oxidación exotérmica, que se ven desplazados a 466 y 520° C, respectivamente.

3.5. Test estándar de lixiviación

Uno de los principales criterios a la hora de establecer si las virutas *wet blue* pueden ser empleadas en la fabricación de ladrillo es la posible lixiviación del cromo incorporado al ladrillo. Durante la calcinación de las probetas, la oxidación de Cr^{3+} a CrO_4^{2-} (cromato) no se puede evitar, especialmente bajo condiciones alcalinas.

El cromato alcalino es tóxico y altamente soluble, por lo que el lixiviado de Cr^{6+} puede ocasionar graves problemas ambientales cuando los ladrillos usados y los escombros son depositados en vertederos de residuos de demolición. Debido a esto, los ladrillos que incorporen virutas *wet blue* en su fabricación deben cumplir en todos los casos la legislación concerniente a lixiviados de vertederos, que varía de un país a otro.

El Test Estándar de Lixiviación (24 h de agitación de la muestra triturada con agua desionizada, con una relación sólido/líquido 1:10) se aplicó a las probetas trituradas conforme a lo establecido en la legislación austriaca (Federal Government of Austria 1996).

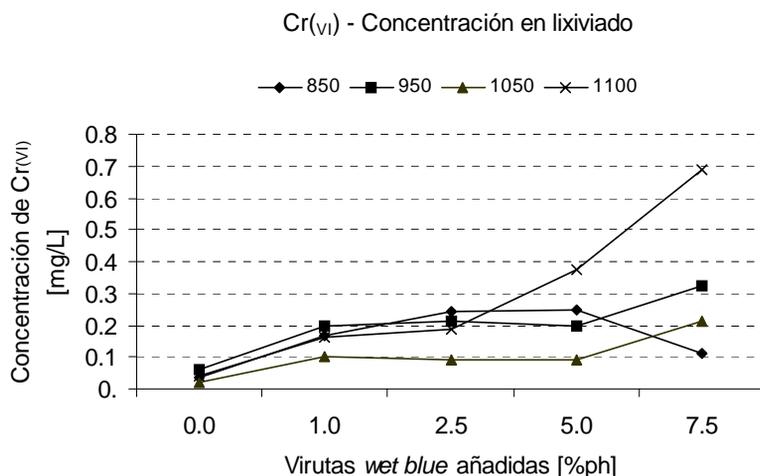


Figura 6: Concentraciones de Cr^{6+} en el lixiviado de las probetas a diferentes temperaturas de calcinación vs. % de virutas *wet blue* empleadas en su fabricación.

En la Figura 6 se muestran los resultados de varios de los ensayos del Test Estándar de Lixiviación, realizados a las probetas con diferentes proporciones de viruta *wet blue* y a distintas temperaturas de calcinación.

Los valores de pH medidos en el lixiviado se corresponden con un rango de 9,7-9,9 para las probetas sin viruta (blancos) y 8,5-9,9 para las probetas que incorporan viruta *wet blue*.

El lixiviado mínimo de cromo ($\text{Cr}^{6+} = \text{Cr}_{\text{total}}$) parece alcanzarse a una temperatura de calcinación de 1.050° C. Como se puede apreciar en la Figura 6, la concentración media de cromo en el lixiviado fue de aproximadamente 0,2 mg/L, lo que se corresponde con una fracción soluble de cromo en los ladrillos inferior a 0,05-0,1% del cromo total incorporado mediante la adición de la viruta *wet blue*.

3.6. Inmovilización de cromo en ladrillos

En algunos países en vías de desarrollo, en los que la legislación ambiental no sea tan estricta como en Austria (0,2 mg/L de Cr^{6+} en el lixiviado) se podrían utilizar los residuos en la fabricación de ladrillos. La intención de los autores, sin embargo, era desarrollar un procedimiento para la inmovilización de cromo en los ladrillos fabricados con viruta *wet blue*, de modo que los residuos de curtiembre pudiesen ser empleados para la fabricación de ladrillo también en Europa. A tal efecto, se realizaron intentos de mejora de la inmovilización del cromo en los ladrillos mediante la adición de sustancias auxiliares. Los aditivos que se ensayaron fueron el bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), silicafume (SiO_2) y sulfato ferroso (FeSO_4).

Para los ensayos se utilizaron las siguientes mezclas para preparar las probetas (% sobre base húmeda):

- a) Mezcla con 87,5% de arcilla, 7,5% de polvo de pulido, 4% de bórax y 1% silicafume.
- b) Mezcla con 87,5% de arcilla, 7,5% de polvo de pulido y 5% de sulfato de hierro.
- c) Muestras sin aditivos: 92,5% de arcilla y 7,5% de polvo de pulido.

En estos ensayos se empleó el polvo de pulido, residuo que se genera en las etapas de preparación final de la piel curtida, en lugar de las virutas, puesto que este residuo había mostrado los valores máximos de lixiviado de cromo al ser añadido en los ladrillos. En la Figura 7 se observa claramente que el lixiviado de cromo de los ladrillos puede reducirse significativamente cuando se añaden $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y SiO_2 para mejorar la inmovilización.

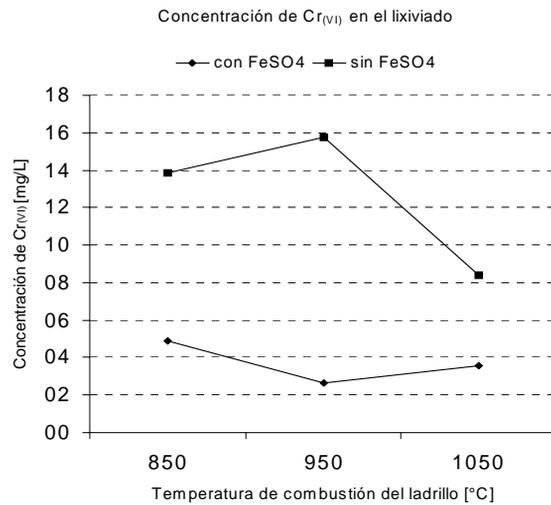


Figura 7: Concentraciones de Cr^{6+} en los lixiviados de las probetas con y sin adición de bórax y silicafume, a diferentes temperaturas de combustión.

Resultados similares se obtuvieron mediante la adición de $FeSO_4$ (Figura 8). Como se puede apreciar en la figura, la adición de un 5% de $FeSO_4$ podría también reducir el lixiviado de cromo en entre un 85-55%.

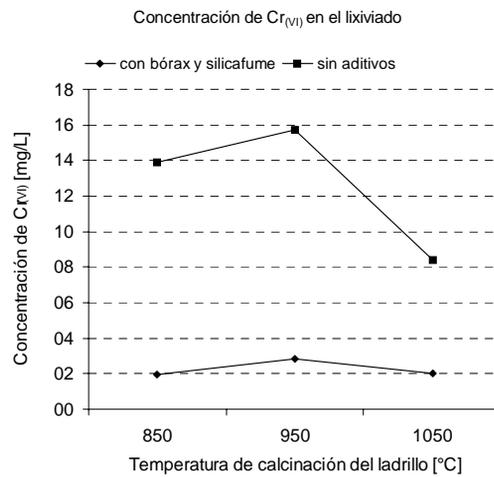


Figura 8: Concentraciones de Cr^{6+} en los lixiviados de las probetas con y sin adición de sulfato ferroso, a diferentes temperaturas de combustión.

Aparentemente, todo indica que también existe una influencia de la temperatura de calcinación, con un mínimo de lixiviado de las muestras calcinadas a 1.050° C (según se puede observar en las Figuras 6, 7 y 8). Resulta también interesante observar que el pH de los lixiviados aumenta a medida que se elevan las temperaturas de calcinación de las probetas (Figura 9).

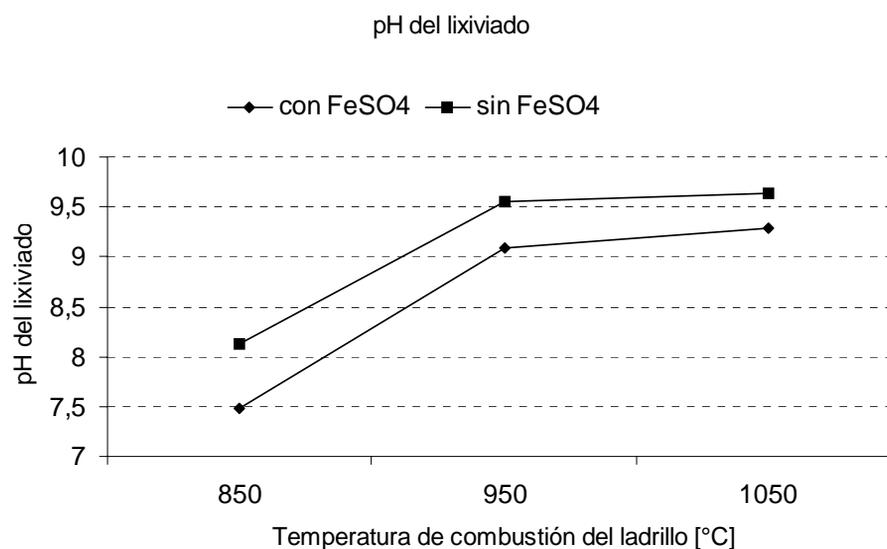


Figura 9: pH de los lixiviados de las probetas con y sin adición de sulfato ferroso, a diferentes temperaturas de calcinación.

4. CONCLUSIONES

La adición de virutas *wet blue* en la fabricación de ladrillos no deteriora las propiedades mecánicas del producto. El criterio decisivo para el empleo de los residuos de curtiembre en la industria del ladrillo es la concentración de cromato (Cr^{6+}), en los lixiviados que se ha determinado mediante el Test Estándar de Lixiviación.

Las concentraciones de Cr^{6+} en los lixiviados corresponden a la solubilización de un 0,05-1% del cromo contenido en la probetas. Esta cantidad podría ser admisible en algunos países en vías de desarrollo, pero no cumple con las restricciones de la legislación austriaca para la disposición de ladrillos y escombros en vertederos de residuos de demolición.

Con el objetivo de mejorar la inmovilización del cromo, se añadieron como aditivos bórax, silicafume y sulfato ferroso, en la fabricación de las probetas de ladrillo. Los

resultados obtenidos fueron positivos, puesto que los aditivos provocaron una reducción significativa en el lixiviado de Cr^{6+} . El sulfato ferros (FeSO_4), que es también un residuo industrial, podría estar fácilmente disponible en el mercado y ser, por lo tanto, un aditivo de bajo coste para la mejora de la posible lixiviación futura de cromo cuando se incorporan las virutas *wet blue* o polvo de pulido en la fabricación del ladrillo.

Desde el punto de vista práctico, se ha probado que es factible añadir un 1-5% de virutas *wet blue* a la arcilla (lo que se corresponde con un total de 450-2.250 mg Cr/kg en el ladrillo), debiendo usarse temperaturas de calcinación sobre 1.050°C . Hasta el momento, los resultados obtenidos a escala de laboratorio son prometedores, pero son necesarios ensayos a escala piloto con ladrillos de tamaño real para poder realizar un diagnóstico fiable.

Las conclusiones de detalle finales obtenidas son las siguientes:

- Hasta un 7,5% de virutas *wet blue* y polvo de pulido se mezclaron con arcilla para la fabricación de ladrillos, a temperaturas de combustión de 850, 950, 1.050 y 1.100°C .
- En los ensayos de laboratorio se analizaron las propiedades físicas, mecánicas y químicas de probetas de ladrillo.
- Los resultados obtenidos en la determinación de densidad, capacidad de retención de agua y cambio longitudinal (contracción) no mostraron ninguna influencia negativa en la calidad del ladrillo al adicionar virutas *wet blue* y polvo de pulido.
- No se observó ningún cambio de color en los ladrillos, en los que el cromo queda fijado como Cr_2O_3 en fase mineral.
- El parámetro clave para evaluar la viabilidad del proceso es la lixiviación del cromato, mediante el Test Estándar de Lixiviación.
- La mezcla de bórax y silicafume, así como el sulfato de hierro, mostraron efectos muy positivos en la fijación del cromo en la fase mineral de las probetas de ladrillo, en los casos en que la lixiviación de cromato que se había registrado era demasiado alta.
- El FeSO_4 , fácilmente disponible en el mercado (por ejemplo, en forma de lodos de FeSO_4), puede ofrecer una solución económica para la mejora del comportamiento del lixiviado en los ladrillos fabricado con la adición de virutas *wet blue* y polvo de pulido.
- Para la fijación de cromo como Cr_2O_3 en la fase mineral, la utilización de temperaturas de calcinación entre 950 y 1.050°C parece ser adecuada.

- Es necesaria la realización de ensayos a gran escala, con ladrillos de tamaño real, antes de poder establecer definitivamente si el empleo de los residuos de curtiembre con cromo en la industria del ladrillo tiene realmente una oportunidad en el mercado.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por el proyecto europeo INCO-DC N° ERB IC18-CT98-0286 "Reduction of environmental impacts of leather tanneries (EILT)" y el programa de Acciones Integradas España-Austria (Ref: HY 2002-2004).

REFERENCIAS

Aquiar JB, Valente A, Pires MJ y Tavares T (2002) Reutilization of Leather Residue by Incorporation in Bricks. *Tile & Brick International* 18, 1.

Belyakov AV, Komissarov SA y Korchuganov TM (1998) Utilisation of waste with precipitates from tanneries in production of construction ceramics. *Glass and ceramics* 55, 3-4.

Federal Government of Austria (1996) Landfill Ordinance BGBI 1996/164.

Keramik Institute (2000) Lederabfälle für Baustoffe. In: *Verwertung fester Lederabfälle in keramischen Baustoffen*, Köhler (ed), <http://www.keraminstitut.de/hauptteillederabfaelle.html>.

Konrad Ch (2001) Waste Management for the Tanning Industry. PhD-Thesis, Montan-University Leoben, Austria.

Konrad Ch, Bichler B, Lorber KE y Márquez F (2000) Input/output Analysis at a Chilean Tannery. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemist* 84, 223.

Konrad C, Lorber KE, Méndez R, López J, Muñoz M, Hidalgo D, Bornhardt C, Torres M y Rivela B (2002) Systematic analysis of material fluxes at tanneries - an International comparison. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemist* 86: 18-25.

Lorber KE, Mayer A y Rubelli F (2003) Immobilisation of chromium containing tannery waste in the brick industry. *Proceedings of Sardinia 2003, 9th International Landfill Symposium, Sardinia, October 2003*.

Lorber KE y Konrad Ch (2002a) Waste Management in Tanning Industry. *Proceedings of ISWA World Environmental Congress & Exhibition, Istanbul*.

Lorber KE y Konrad Ch (2002b) Cleaner Production in Tanning Industry. Proceedings of 16th International Clean Air & Environmental Conference, Christchurch, 19-22 August, New Zealand.

Rubelli F (2002) Einsatz von chromhaltigen Gerbereiabfällen in der Ziegelindustrie. MS-Thesis, Montan-University Leoben, Austria.

Technical report series, U. Leoben 7, 15-27.

TRATAMIENTO AEROBIO DE RESIDUOS DE CURTIEMBRE LIBRES DE CROMO

Karl E. Lorber y Christian Konrad

Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik

Montanuniversität Leoben

Peter-Tunner-Straße 15 A- 8700 Leoben (Austria)

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento aerobio de los residuos sólidos libres de cromo de curtiembres e industrias de cuero puede ser una solución para las PYMEs (Pequeñas y Medianas Empresas) en los países en vías de desarrollo. Se presentan aquí los resultados obtenidos mediante un sistema abierto de compostaje en pilas y un sistema cerrado de compostaje en reactor (Lorber y Konrad 2003).

En las Figuras 1a y 1b se muestra la generación, tanto de residuos con cromo, como de residuos libres de cromo, durante los procesos de curtido de pieles.

El proceso de curtido de pieles de animales para la obtención del cuero es un proceso tradicional y complejo, realizado a lo largo de una serie de etapas, en las que se genera una cantidad relativamente elevada de aguas residuales, residuos sólidos y emisiones al aire. Aproximadamente el 75-80% de los residuos sólidos totales obtenidos en la curtiembre están libres de cromo. En función del proceso de curtido aplicado, la fracción de residuo libre de cromo oscila entre 322-585 kilogramos por tonelada de piel húmeda bruta salada (kg/t_{phs}). En torno a 67-180 kg/t_{phs} de residuo está constituido básicamente por pelo de animal, que se retira en las aguas residuales de las etapas de pelambre y desencalado; se generan además 255-405 kg/t_{phs} de restos de descarnes, recortes y piel partida no empleada en el proceso (Konrad et al. 2000; Konrad et al. 2002; Lorber y Konrad 2002a; Lorber y Konrad 2002b).

Debido a la naturaleza eminentemente orgánica de estos residuos se han aplicado procesos aerobios y anaerobios como tecnologías de tratamiento para los residuos sólidos de curtiembre (Buljan 1995; Pünteufer and Gschwind 1995; Meretting-Brunns and Knapperbusch 1996; Pleil 2000; Konrad 2001; Konrad 2002).

Dadas las características de los residuos de descarnes, recortes y piel partida no utilizada, el tratamiento anaerobio se presenta como una alternativa favorable. Los ensayos realizados a escala industrial para la producción de biogás a partir de varios residuos de curtiembre han resultado exitosos. Desde un punto de vista económico, el tratamiento anaerobio puede ser recomendable por economía de escala solamente para grandes curtiembres o agrupaciones de industrias, pero no para las PYMEs

emplazadas en países en vías de desarrollo, con una capacidad de procesamiento inferior a las 40 toneladas de piel por día (Aloy, 1993). Para estas PYMEs, el tratamiento aerobio de los residuos del proceso de curtido libres de cromo puede ser una alternativa de tratamiento más apropiada.

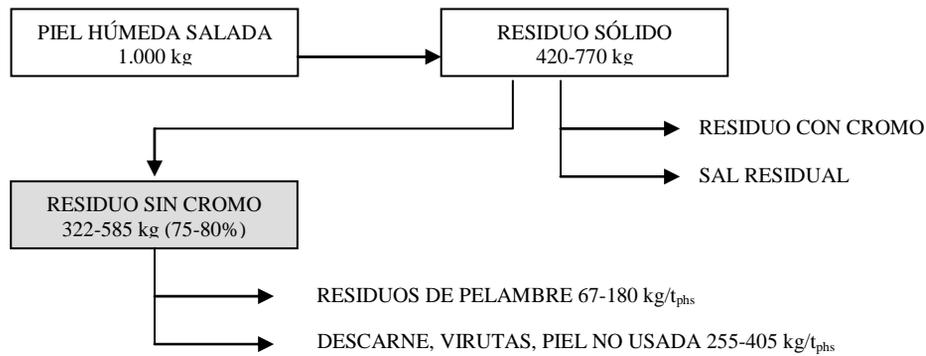


Figura 1a: Generación de residuos sólidos en el proceso de curtido: Balance general.

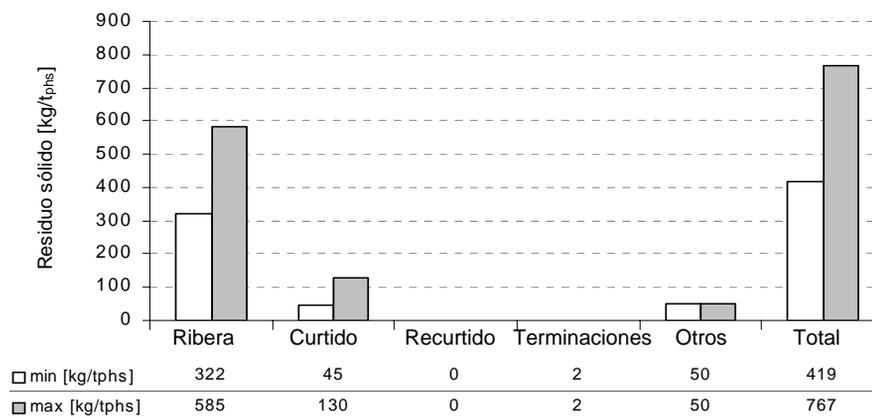


Figura 1b: Generación de residuos sólidos en el proceso de curtido: Producción en las diferentes etapas

Mediante el compostaje de las fracciones sin cromo recogidas separadamente (descarne, recortes, piel partida no usada y virutas sin cromo o *wet white*), éstas podrían ser empleadas para la producción de fertilizantes de bajo coste en países en

vías de desarrollo, a la vez que se evita la ocupación de espacio en vertedero (Konrad, 2001; Konrad, 2002; Lorber y Konrad, 2002; Hartl, 2003).

En el presente trabajo se aplica un sistema cerrado de compostaje en reactor a las fracciones de descarte, recortes, piel partida no usada y pelo, abordando aspectos fundamentales par el diseño del sistema (velocidad de mezclado del volumen de entrada al reactor, velocidad de aireación, frecuencia de volteado, balance de agua, tiempo de retención y temperatura del proceso). Adicionalmente, se evaluó un sistema abierto de compostaje en pilas para las virutas *wet white* (sin cromo) que constituyen un sustrato difícil por su extremadamente elevada relación C/N. Las pruebas de tolerancias realizadas con una planta de jardín (*Lepidium sativium*) evidencian que los productos de compost obtenidos son beneficiosos para el crecimiento de la planta y podrían ser empleados como fertilizantes económicos.

1.1. Sistema cerrado de compostaje en reactor

El compostaje puede describirse como la descomposición biológica y estabilización de sustratos orgánicos bajo condiciones que permitan el desarrollo de temperaturas termofílicas debido al calor generado biológicamente, con el fin de obtener un producto estable, libre de patógenos y semillas de plantas y que pueda ser aplicado beneficiosamente en la tierra como acondicionador orgánico de suelos, promoviendo el crecimiento de las plantas (Haug, 1993). En este trabajo, se realizaron ensayos con una pequeña planta piloto, considerando el tratamiento aerobio de los residuos (descarte bruto, descarte tratado térmicamente, recortes, piel partida no usada en el proceso y residuos de la etapa de pelambre).

Los objetivos, ventajas y desventajas del sistema de compostaje propuesto son los siguientes:

Objetivos

- Transformación de la materia orgánica putrescible en un producto estable.
- Desinfección del residuo orgánico al liberarlo de patógenos.
- Biodegradación del residuo (peligroso).
- Reducción de volumen.
- Empleo del compost obtenido como fertilizante para el crecimiento de las plantas.

Ventajas

- Se pueden tratar tanto residuos urbanos como residuos industriales biodegradables y residuos de agricultura.
- Tecnología de bajo coste.
- Los impactos ambientales pueden ser controlados y minimizados.

- Se evita el vertedero como alternativa de deposición.
- Se transforma un residuos biológico en un producto beneficioso (Compost).

Inconvenientes

- Emisión de olores y bio-aerosoles.
- El producto debe tener mercado (necesidad de espacio para su almacenamiento).

En la Figura 2 se presenta un esquema del proceso de compostaje.

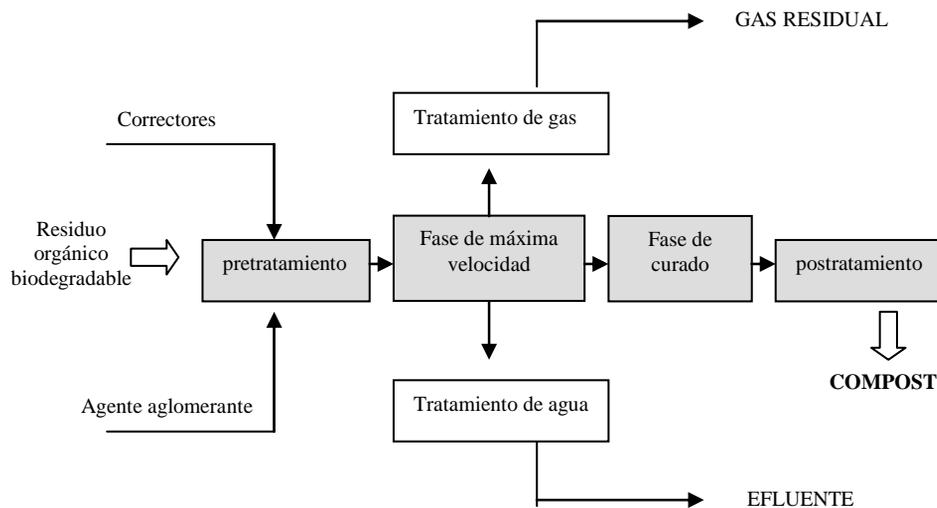


Figura 2: Fundamentos del proceso de compostaje.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Generalmente, el proceso de curtidos se realiza en cuatro etapas diferenciadas:

- 1) Ribera: Preparación de las pieles.
- 2) Curtido: Transformación de las pieles en *wet blue* (curtido con cromo) o *wet white* (curtido sin cromo).
- 3) Recurtido: Curtido posterior para determinar las características del cuero
- 4) Acabado: Para dar al cuero la calidad final.

Como se mostraba anteriormente en la Figura 1, en cada una de las etapas se generan diferentes cantidades de residuos, cuya naturaleza es también variada

En la etapa de Ribera las fuentes de generación de residuos sólidos sin cromo son:

- Pelambre y Descalado: Eliminación del pelo retirado de la piel y algunas proteínas interfibrilares, por efecto de la adición de sulfuro de sodio.
- Descarne: solamente la epidermis se puede transformar en cuero; las grasas carne y tejidos se extraen mediante una serie de cilindros diseñados para cortar y eliminar la materia no deseada.
- Recorte: con posterioridad al descarne, se recorta la piel suelta y se iguala el borde con cuchilla, obteniendo los denominados recortes.
- Partido o dividido: si las pieles se dividen antes del curtido, se genera cierta cantidad de piel no usada. Las pieles descarnadas se dividen en dos capas; la cara externa de la piel, también conocida como flor, continúa el proceso, mientras que la parte correspondiente al descarne, será destinada a otros usos o desechada como residuo.

En la etapa de curtido, la mayor parte de estos residuos se generan en el enrasado: la parte externa de la piel o flor (*wet blue* o *wet white*) debe ser igualada en superficie; mediante una máquina de rebajar, produciendo unas virutas de cuero estrechas y alargadas.

La composición y propiedades de las fracciones generadas varían considerablemente dependiendo de su origen (Tabla 1).

Tabla 1: Caracterización de los diferentes residuos libres de cromo generados en una curtiembre (Konrad, 2001).

Parámetro	Descarne bruto	Descarne pretratado	Residuos pelambre	Virutas <i>Wet White</i>
pH	12,50	11,50	12,50	4,00
H ₂ O (%ph)	74,00	44,00	82,60	56,40
PI (%ms)	79,00	87,20	86,40	97,30
COT (%ms)	44,00	48,40	48,00	37,30
N _{total} (%ms)	3,60	7,80	11,10	14,50
C/N	12,30	6,10	4,30	3,20
P _{total} (mg/kg ms)	2,60	0,80	3,20	68,90
K _{total} (mg/kg ms)	158,00	149,00	190,00	1.437,00
Ca _{total} (%ms)	13,70	5,60	6,50	n.d.
Cl ⁻ (%ms)	0,53	0,33	0,63	1,08
Aceites y grasas (%ms)	40,80	6,80	6,30	n.d.

%ph: Porcentaje sobre peso húmedo / ms: materia seca / %ms: porcentaje sobre materia seca

Además de los descarnes en bruto, se analizaron también descarnes pretratados térmicamente. Cuando el descarne o carnaza se calienta de forma indirecta con vapor, el sebo se funde y la grasa puede separarse fácilmente del sustrato restante, rico en proteína, que se empleaba como alimento animal hasta la crisis provocada en Europa por la aparición de la Encefalopatía Espongiforme (BSE: Bovine Spongiform Encephalopathy), también conocido como el síndrome de las “vacas locas”.

Los descarnes en bruto son un material de apariencia fangosa, con un valor de pH en torno a 12,5, no poroso, ningún espacio libre de aire y un contenido en humedad elevado (hasta el 80%). Los recortes y la piel no usada muestran propiedades similares, con un aspecto como “chicle denso”. Por su elevado valor de pH, estos sustratos pueden considerarse libres de patógenos (Los análisis de *Salmonella* y *Escherichia Coli* realizados dieron siempre resultados negativos).

Los descarnes tratados térmicamente, son un material que se deshace fácilmente, con un contenido en humedad de tan sólo el 40%.

Los residuos de pelo están constituidos por pelo como tal y pelo parcialmente destruido. Su aspecto es de bolas compactas, con un contenido en humedad del 80-85%, a pesar de que su apariencia no es húmeda. El contenido en sulfuro del pelo es inicialmente de 80-100 mg/L, pero después de un día éste se oxida y desaparece completamente (Fendrup 2000).

3. TRABAJO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

3.1. Operación del reactor de compostaje.

Se construyó un sistema de compostaje cerrado de 600 L (Figura 3) para tratar los descarnes brutos o tratados térmicamente, recortes, piel no usada y pelo, (Konrad, 2001).

El reactor cilíndrico, aislado mediante una carcasa exterior para evitar pérdidas de calor, se carga manualmente por la parte superior con la mezcla a compostar (residuos, correctores y material de esponjamiento) y se descarga por la parte inferior mediante un tornillo de descarga. En el centro del reactor, así como en el conducto de entrada y salida de aire se instalan termopares para la medida de la temperatura del proceso. El flujo de aire (que se puede ajustar mediante una válvula de aire) se suministra con un compresor y se controla con un medidor de flujo. El aire de proceso se satura en humedad, empleando el lixiviado recolectado en un recipiente en la parte inferior del reactor, y después se hace circular a presión a través del lecho de sustrato, abandonando el reactor por la parte superior como corriente residual.



Figura 3: Reactor utilizado para el compostaje.

Para evitar la caída del material que se está compostando en el conducto del aire situado en la parte inferior del reactor, se instala una hoja metálica perforada. El volteado durante la fase de máxima velocidad se realiza descargando y cargando de nuevo el reactor con el mismo sustrato. El volteado y la mezcla de la alimentación del reactor, así como la carga y descarga se realizan manualmente. Los efluentes del reactor (lixiviados) recogidos en el fondo del reactor se emplean para ajustar el contenido de humedad de la mezcla de compostaje, para el curado del compost o para el ajuste de humedad del aire de proceso.

Después de un tiempo de retención entre 20 y 45 días, el reactor se descarga y se clasifica el material recuperado. El material de esponjamiento (rechazo del tamiz) se recicla al siguiente batch (para un nuevo procesamiento) y el compost bruto (flujo inferior del tamiz) se apila en montones para el curado y maduración. Una descripción más detallada se puede encontrar en Konrad (2001).

Un parámetro relevante en el proceso de compostaje es la evolución de la temperatura frente al tiempo de permanencia. Esta evolución se puede observar en la Figura 4.

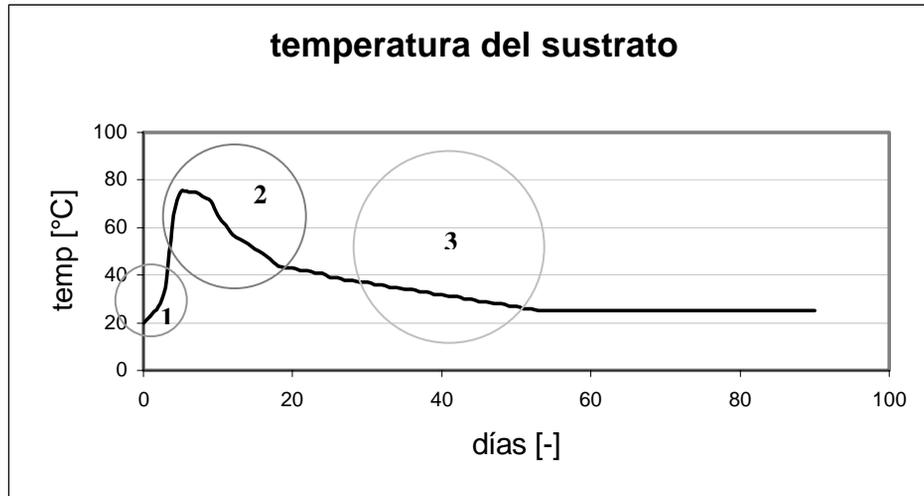


Figura 4: Variación de la temperatura durante las fases del compostaje.

En la figura 4 pueden observarse cuatro fases en el proceso de compostaje:

- 1) Fase de retardo (fase “lag”): Período de adaptación de los microorganismos al sustrato.
- 2) Fase de crecimiento exponencial (fase “log”): período de crecimiento bacteriano, en el que comienza la degradación orgánica (Bacterias mesofílicas→Bacterias termofílicas).
- 3) Fase de alta velocidad: Período donde tiene lugar la principal descomposición biológica, seguida de la reinstalación de la flora bacteriana mesofílica.
- 4) Fase de curado y maduración: Período que transcurre entre que se descarga el reactor y se alcanza un producto de condiciones aceptables para la planta.

En la fase de retardo, el crecimiento bacteriano está limitado por la temperatura (70-80° C). Durante la fase de alta velocidad, la temperatura disminuye hasta 40° C y comienza la fase de curado.

Los parámetros que a priori pueden tener una mayor influencia en el proceso de compostaje en el reactor, así como en las características del compost resultante son los siguientes:

- Relación Volumen de alimentación / Volumen de mezcla (m^3/m^3):

$$\bullet \quad V_{\text{material residual}} : V_{\text{correctores}} + V_{\text{material de esponjamiento}}$$

- Velocidad de aireación (m^3 aire/h· m^3 material alimentado).
- Frecuencia de volteado.
- Balance de agua (L/m^3 material alimentado).
- Temperatura de proceso ($^{\circ}\text{C}$).
- Tiempo de retención (días)

En la Tabla 2 se muestran las condiciones de operación seleccionadas para la optimización del proceso.

Los correctores y el material de esponjamiento se mezclan con el sustrato (residuos de curtiembre) para mejorar el proceso de compostaje y/o la calidad del producto final. La velocidad de mezclado del volumen resultante es un parámetro de diseño de gran importancia. Conforme a lo indicado en la Tabla 2, se requieren diferentes cantidades de materiales correctores y de esponjamiento por m^3 de material de entrada (relación de volúmenes mezclados entre 1,5-3). Las astillas de madera y la corteza del árbol son materiales de bajo coste, fácilmente disponibles, que pueden ejercer perfectamente la función de esponjamiento, proporcionando la porosidad y la capacidad de retención de agua a la mezcla que entra al reactor.

Tabla 2: Reactor de compostaje: Parámetros optimizados de operación (Konrad, 2001).

Parámetros del proceso	Entrada de materiales (sustrato)		
	Descarnes en bruto	Descarnes pretratados	Residuos pelambre
Relación volumen alimentación /mezcla (m^3/m^3)	2,5-3	1,5-2	1,5-2
Velocidad de aireación ($\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^3$).	6-15	15-35	2-6
Frecuencia de volteado	3-4	1-2	1-2
Balance de agua (L/m^3)	300-350 generada	300-400 consumida	0-100 consumida
Temperatura máxima proceso ($^{\circ}\text{C}$)	75-80	75-80	75-80
Tiempo de retención (días)	>45	20-30	20-30

Para el ajuste de la relación C/N (que debería estar en torno a 30:1) y la humedad (idealmente entre un 40-60%), se han empleado correctores como residuos orgánicos comerciales, compost reciclado, polvo de serrado de madera, cama de establos de caballo, pieles de uva procedentes de la elaboración de vino, grano procedente de la fabricación de cerveza, etc. El material de esponjamiento, que se degrada poco y

lentamente, se recicla al reactor después de haber clasificado y tamizado el compost maduro.

La velocidad de aireación ($\text{m}^3\text{aire/h}\cdot\text{m}^3\text{entrada}$), que proporciona el oxígeno necesario para la descomposición del residuo, es el parámetro principal del proceso para el control de la temperatura y humedad en el reactor, especialmente durante la fase de máxima velocidad, cuando la temperatura alcanza los 80°C .

El volteado y agitación de la mezcla que entra al reactor son necesarios para aumentar el área de superficie, generando una distribución homogénea de temperatura, humedad y oxígeno. La actividad microbiológica (indicada por la velocidad de producción de CO_2) también puede verse estimulada mediante agitación mecánica.

El lixiviado del proceso de compostaje, altamente contaminado, cuya composición se indica en la Tabla 3, se recicla al reactor. En función del contenido en humedad de la entrada de residuo, el balance de agua resulta ser positivo o negativo (ver Tabla 2). El lixiviado en exceso (generado en el tratamiento del descarte bruto) puede emplearse en la etapa de maduración del compost o debe ser tratado como agua residual.

Tabla 3: Concentraciones de lixiviado en el compostaje de residuos de descarte.

Parámetro	Unidad	
pH	-	7-7,5
Conductividad	$\mu\text{S/cm}$	13.600
DBO_5	mg/L	4.453
DQO	mg/L	21.258
Aceites y grasas	mg/L	3.294
Cl^-	mg/L	1.769
P_{total}	mg/L	2
N_{total}	mg/L	1.401
Sulfuros	mg/L	4
Sulfatos	mg/L	580

A modo de ejemplo, en la Figura 5 se muestra el gráfico de la temperatura para un ensayo en el reactor de compostaje con una mezcla de residuo de pelo (sustrato), polvo de sierra (corrector) y astillas de madera (material de esponjamiento). La velocidad de mezclado del volumen de alimentación fue de $2\text{ m}^3/\text{m}^3$.

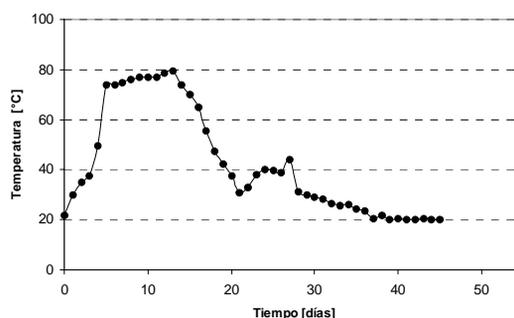


Figura 5: Temperatura proceso vs. Tiempo compostaje de residuos de pelo.

Cuando se añade el estiércol de caballo, la fase de retardo y la fase log se reducen a 3 días. La fase termofílica se prolonga en torno a 10 días y después de un tiempo total de operación de 30 días, se alcanza la temperatura ambiente. Para el sustrato “residuo de pelo”, el reactor puede ser descargado a los 20 días, realizando posteriormente la maduración al aire libre en pilas durante otros 30-40 días.

3.2. Sistema abierto de compostaje en pilas

Con el objetivo de proponer una solución operativa y barata para las curtiembres de pequeña y mediana escala emplazadas en países en vías de desarrollo, se evaluó la tecnología de compostaje en pilas (sistema de lecho sólido agitado), menos sofisticada y de menor coste (Pleil 2000; Konrad 2002; Hartl 2003). Esta tecnología no pudo ser empleada a escala piloto para descarte, recortes y piel no usada, por presentar serios problemas de olores e insectos por lo que el único sustrato evaluado para su aplicación fueron las virutas *wet white* (virutas sin cromo).

Materiales y métodos

En comparación con las fracciones de residuo mencionadas anteriormente, las virutas *wet white* presentan un contenido menor en nitrógeno (N_{total}), potasio (K_{total}), fósforo (P_{total}) y cloruro. Es material esponjoso, con aspecto de escamas, fácil de manejar, prácticamente inodoro y que no atrae demasiado a insectos. Sus características se han indicado en la Tabla 1.

La pequeña planta piloto empleada para los ensayos de compostaje en pilas tenía la clásica configuración triangular ($8 m_{largo} \times 3 m_{ancho} \times 1,5 m_{alto}$), con un volumen total de aproximadamente $18 m^3$ y una capacidad entre 6.000-11.000 kg, dependiendo de la densidad del material a compostar. El volteado mecánico del material, para el aporte necesario de oxígeno, se realizó dos veces por semana, empleando las instalaciones y los equipos de una planta de tratamiento mecánico-biológico (MBT) para residuos domésticos (Hartl 2003). Para controlar y monitorizar el proceso se mantuvo la

humedad en el interior de las pilas entre 40-60%. La temperatura dentro de las pilas, y la temperatura ambiente, fueron medidas y registradas periódicamente.

Optimización del proceso

El problema específico que presentan los residuos de curtiembre como las virutas *wet white* a la hora de abordar un proceso de compostaje es el elevado contenido en nitrógeno ($N_{\text{total}}=15\%$ ms), lo que se traduce en una relación C/N extremadamente baja (tan sólo alcanza 3-3,5). Esta relación está lejos del valor óptimo para realizar un compostaje, que se sitúa en el rango 30-35 (Haug 1993). En casos como éste, es necesario añadir una fuente de carbono, fácilmente disponible, con bajo contenido en nitrógeno, para evitar la excesiva formación de amonio (y su consiguiente emisión) y mantener el tiempo del proceso de compostaje dentro de un margen razonable (15-20 semanas).

La primera meta fue, pues, encontrar una fuente rica en carbono (co-sustrato de compostaje), así como la adecuada mezcla (relación de volumen) de virutas y aditivos (materiales correctores y de esponjamiento). Puesto que en los países en vías de desarrollo los tratamientos de residuos se realizan en la propia curtiembre y no en instalaciones especiales de tratamiento de residuos o plantas de particulares, la relación de C/N necesaria para el compostaje debe ser lo más baja posible para evitar una adición excesiva de material rico en carbono, que no siempre estará disponible en la planta. Considerando todos estos requisitos, se seleccionaron los siguientes materiales para co-compostaje:

i) Paja fresca (C/N=47,3)

ii) Paja de establo (C/N=27,8)

iii) Bioresiduo obtenido a partir de la recogida de basura doméstica, pretratado en la planta de tratamiento mecánico-biológico (MBT) durante 2 semanas (C/N=18,8)

Como material de esponjamiento se emplearon los residuos de tamiz (>24 mm, flujo superior del tamiz) procedentes del tamizado de compost en la planta de MBT. La caracterización de los correctores y de los materiales de esponjamiento empleados en los ensayos de compostaje de viruta se muestra en la Tabla 4. En la Figura 6 se presenta la relación C/N resultante de la mezcla a compostar (entrada a las pilas), cuando se emplean diferentes porcentajes de correctores añadidos a la viruta *wet white*.

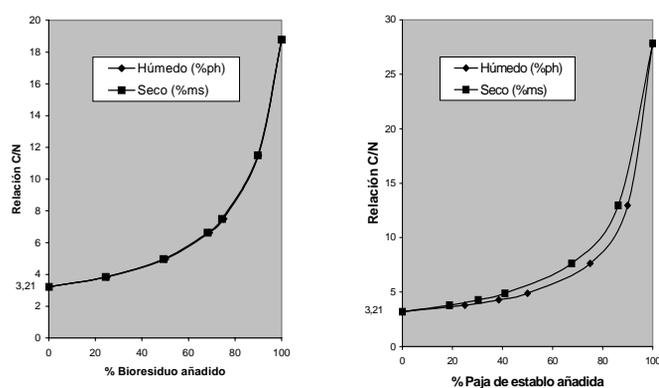


Figura 6: Relación C/N de la mezcla a compostar resultante cuando se añaden diferentes correctores a la viruta *wet white*.

Tabla 4: Caracterización de los correctores y de los materiales de esponjamiento empleados para el compostaje en pilas.

Parámetro	Correctores			Material de esponjamiento
	Paja	Paja de establo	Bioresiduo pretratado	
pH	6,90	6,80	7,00	7,20
H ₂ O (%ph)	16,00	70,00	57,70	32,50
PI (%ms)	95,70	88,40	71,00	49,50
COT (%ms)	26,10	36,10	28,60	20,00
N _{total} (%ms)	0,95	1,50	1,90	1,70
C _{total} (%ms)	44,90	42,30	35,50	28,20
C/N	47,30	27,80	18,80	17,00
P _{total} (mg/kg ms)	51,00	2.560	3.240	4.405
K _{total} (mg/kg ms)	3.900	10.410	9.120	10.830
Cl ⁻ (%ms)	0,15	0,57	0,43	0,75

%ph: Porcentaje sobre peso húmedo / ms: materia seca / %ms: porcentaje sobre materia seca

Una selección de los resultados obtenidos mediante el compostaje en pilas de la viruta *wet white* (Konrad 2002), se analiza a continuación:

La evolución de la temperatura a lo largo del período de 120 días, cuando se hace el compostaje de un 31%ph (pH: peso húmedo) de virutas con el 69%ph de bioresiduo pretratado (con tratamiento mecánico-biológico), se presenta en la Figura 7. Después de una corta fase de retardo, se alcanza la fase termofílica con temperatura superiores a 70° C, seguida de la fase mesofílica que comienza a partir de los 70 días. La relación C/N, con un valor de solamente 6,6, fue demasiado baja para el proceso de compostaje, por lo que se observan fluctuaciones de temperatura nada razonables después de la operación de volteado, incrementándose el tiempo necesario para finalizar el proceso y controlar la emisión de olores (amonio). Con respecto a las pérdidas de compost, después de 120 días la reducción de masa registrada se mantuvo entre 28-46%ph, con su correspondiente reducción de volumen (41-55%), dependiendo de las relaciones de volúmenes y de correctores añadidos.

Estos resultados muestran claramente que se hace necesaria un mayor adición de material rico en carbono, para el compostaje en pilas de la viruta *wet white*. Para una aplicación práctica, se recomienda una mezcla de no más de 5-10%ph de virutas junto con 55-60%ph de bioresiduo fresco y 30-35%ph de material granular de esponjamiento.

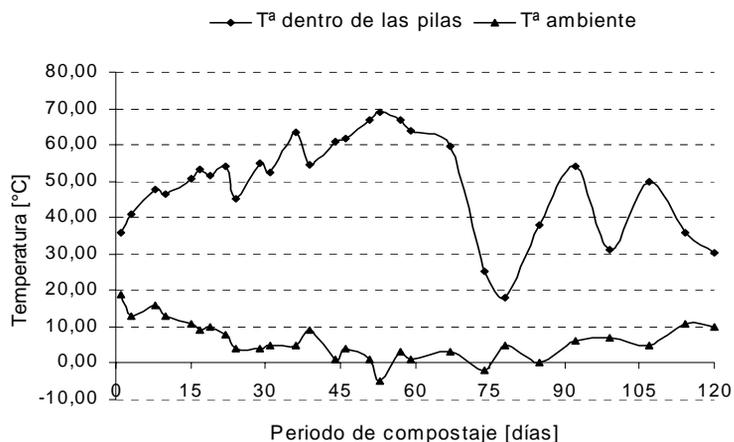


Figura 7: Evolución de la temperatura con el tiempo durante el compostaje de la mezcla virutas *wet white*/bioresiduo; relación C/N=6,6.

Las virutas constituyen una fuente de nitrógeno adecuada para un material rico en carbono, siendo el objetivo al añadir los sustratos y correctores, el alcanzar una relación C/N en torno a 30.

En Austria, donde la disposición en vertedero de las virutas *wet white* no está permitida por la ley (por su elevado contenido orgánico, $COT \approx 37,3\%$, mientras que la ley exige $COT < 5\%$), el co-compostaje de virutas junto con bioresiduo procedente de recogida selectiva se realiza con éxito, obteniéndose un compost de alta calidad, que se emplean como fertilizante.

3.3. Calidad del compost y test de tolerancia de plantas

A partir de los diferentes tipos de residuos generados en el proceso de curtido, es posible obtener tipos y calidades de compost muy diversas, cuando éstos se emplean como sustratos para compostaje en pilas o en un reactor (Lorber and Konrad 2003).

Para que el compost pueda ser comercializado como fertilizante, es esencial garantizar su calidad, que se determina mediante análisis químicos y pruebas o test de tolerancia de plantas.

En comparación con el compost comercial (Hoitnik 1993), el compost obtenido a partir de los residuos de curtido es significativamente pobre en cuanto a contenido de los macronutrientes fósforo y potasio, pero muy rico en calcio (debido al proceso de encalado). El compost no presenta ningún problema en cuanto a contenido en metales pesados.

El grado de madurez del compost es un factor de gran relevancia. Los compost “frescos” se caracterizan por una baja o pobre tolerancia de planta (con factores de rendimiento < 1), debido a su contenido en compuestos fitotóxicos, como ácidos orgánicos.

Los indicadores de la maduración del compost son los siguientes:

- Elevado contenido en $N-NO_3^-$.
- Bajo contenido en $N-NH_4^+$.
- Baja pérdida por ignición (PI).

En la Tabla 5 se muestran los resultados de los análisis químicos practicados al compost obtenido a partir de varios residuos de curtiembre. Los valores reflejados representan la media de 3-5 ensayos realizados para cada muestra. (Konrad 2001; Hartl 2003).

Tabla 5: Caracterización química de los distintos composts obtenidos.

Parámetro	Descarne bruto	Descarne pretratado	Residuo de pelo	Virutas wet white
pH (lixiviado)	7,20	7,40	7,50	7,10
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	0,98	1,18	1,26	1,18
H ₂ O (%ph)	30,00	34,20	35,60	34,40
PI (%ms)	59,20	61,00	61,90	61,40
CIT (%ms)	1,25	1,70	1,70	n.d.
COT (%ms)	32,20	44,80	39,50	26,50
N _{total} (%ms)	1,30	1,30	1,90	6,40
C/N	18	36	22	5,8
P ₂ O ₅ (%ms)	0,30	0,28	0,34	0,49
K ₂ O (%ms)	0,12	0,11	0,13	1,20
CaO (%ms)	8,50	9,10	10,20	n.d.
MgO (%ms)	1,07	0,65	0,77	n.d.
Cl ⁻ (mg/kg _{ms})	900,00	975,00	1.980,00	3.695,00
Cd (mg/kg _{ms})	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Hg (mg/kg _{ms})	<0,12	0,13	0,13	<0,12
Cr (mg/kg _{ms})	42,00	28,00	27,00	n.d.
Cu (mg/kg _{ms})	25,00	14,50	23,50	37,50
Ni (mg/kg _{ms})	24,00	15,00	14,50	n.d.
Pb (mg/kg _{ms})	6,00	11,00	7,50	12,50
Zn (mg/kg _{ms})	130,00	99,00	210,00	150
B (%ms)	1,60	2,30	1,20	n.d.

%ph: Porcentaje sobre peso húmedo / ms: materia seca / %ms: porcentaje sobre materia seca
n.d. = no determinado

Para evaluar la tolerancia de las plantas, así como el efecto fertilizante del compost descrito, se realizaron ensayos en la planta de jardín *Lepidium sativum* (FCQAO 1994). Se sembraron en diferentes mezclas de suelo de referencia y compost (0, 25, 50, 75 y 100%, respectivamente) y 2 g de planta de jardín en macetas. Después de 8 días de crecimiento, se determinó la masa de crecimiento de las plantas y se calculó el factor de rendimiento (masa de planta obtenida con la adición del compost, dividida entre la masa de planta obtenida en el suelo de referencia).

En las Figuras 8 y 9 se pueden observar las características y resultados de los ensayos realizados.



Figura 8: Test estándar de tolerancia de planta con *Lepidium sativum*.

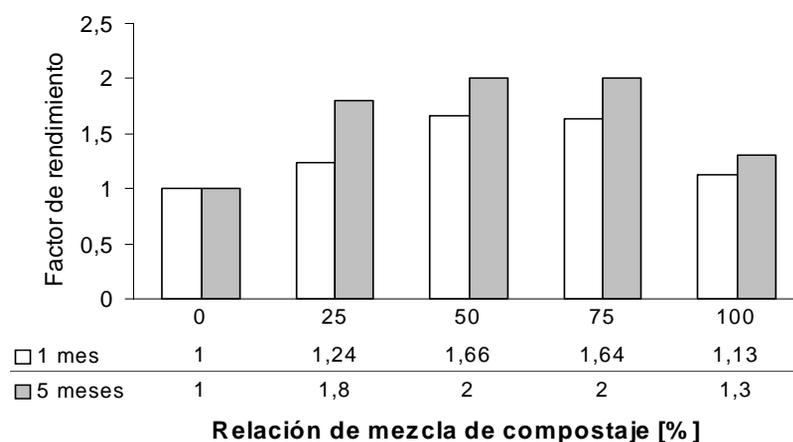


Figura 9: Rendimiento de los test con plantas para el compost obtenido a partir de residuos de pelo.

Se observa que el compost posee buenas propiedades fertilizantes; con un compost madurado durante 5 meses, la masa de planta puede verse duplicada. El compost madurado durante 1 mes mostró menor efecto fertilizante y menor tolerancia.

4. CONCLUSIONES

El tratamiento aerobio de los residuos de curtido puede ofrecer una oportunidad de negocio a las PYMEs en países en vías de desarrollo. El descarte, recortes, piel no usada y residuos de pelo pueden ser compostados en un sistema de reactor cerrado, para evitar olores y problemas de plagas. Después de un tiempo de tratamiento entre 20-45 días, el reactor puede descargarse y el compost fresco tras una maduración durante 30-45 días está listo para su uso.

La relación C/N de las virutas *wet white*, extremadamente baja, hace que éstas no puedan superar un porcentaje de 5-10% en la mezcla con sustratos ricos en carbono, correctores y materiales de esponjamiento, para el compostaje en pilas. Los resultados del test estándar con plantas mostraron una buena tolerancia de la planta y unas buenas propiedades fertilizantes del compost siendo, por tanto, un producto adecuado para el crecimiento de plantas. El compost puede venderse como un fertilizante de bajo coste, especialmente cuando se obtiene a partir de residuo de pelambre.

Las conclusiones extraídas del trabajo realizado son las siguientes:

- En torno a un 75-80% del residuo total generado en una curtiembre está libre de cromo.
- Como consecuencia del denominado “síndrome de las vacas locas” (BSE), la producción de suplemento proteico para alimento de animal se ha visto fuertemente frenada (incluso detenida), por lo que es necesario plantear soluciones que proporcionen una salida para el descarte, recortes, piel no usada y residuos de pelambre.
- El tratamiento anaerobio con recuperación energética (aprovechamiento del metano) se plantea como una alternativa de tratamiento apropiada para grandes curtiembres.
- El tratamiento aerobio podría ser una alternativa prometedora para las PYMEs.
- El compostaje simple en pilas de viruta *wet white* (5-10%ph) junto con bioresiduos (55-60%ph) y materiales de esponjamiento (30-35%) resultó exitoso y puede ser aplicado para la producción de compost en las plantas de curtido.
- Las condiciones óptimas para el reactor de compostaje fueron las siguientes

Relación de Volumen	1,5-2,5 m ³ /m ³ _{sustrato}
Flujo de aire	2-15 m ³ aire/h·m ³ _{sustrato}
Tiempo de retención	2-3 semanas
Número de volteos	1-4
Tiempo de maduración	3-4 meses

- El material de esponjamiento es necesario para proporcionar el espacio libre de aire suficiente para el transporte de oxígeno. Las astillas de madera dieron muy buenos resultados.
- La adición de correctores es necesaria para mejorar el proceso de compostaje, así como para mejorar la calidad final del producto. El polvo de sierra de madera, empleado en los ensayos descritos, presenta la desventaja de ser poco biodegradable. Se esperan mejores resultados empleando piel de uva (residuo de la fabricación de vino) y granos del proceso de elaboración de cerveza.
- Para alcanzar una tolerancia razonable de las plantas, el compost debe madurar al menos durante 3-5 meses.
- El compost maduro obtenido a partir de residuos de pelo muestra buenas propiedades fertilizantes en los tests con plantas permitiendo incluso duplicar el crecimiento de la planta.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por el proyecto europeo INCO-DC N° ERB IC18-CT98-0286 "Reduction of environmental impacts of leather tanneries (EILT)" y el programa de Acciones Integradas España-Austria (Ref: HY 2002-2004).

REFERENCIAS

- Aloy M (1993) Introduction of Cleaner Leather Production Methods. Prospects and Constrains. UNIDO-report, Nairobi
- Buljan J (1995) Low Waste Technologies and Treatment of Waste in the Leather Industry in Developing Countries. UNIDO-report, Vienna.
- Federal Compost Quality Assurance Organisation (FCQAO) (1994) Methods Books for the Analysis of Compost, ISBN 3-928179-33-0.
- Fendrup W (2000) Hair-save methods in Leather Processing. UNIDO-paper US/RAS/92/120.
- Hartl M (2003) Waste Management for Leather Industry. MS- Thesis, Montan-University Leoben, Austria.
- Haug RT (1993) The Practical Handbook of Compost Engineering Lewis Publishers, ISBN 0-87371-373-1.
- Hoitnik AJ (1993) Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilisation Aspects. The Ohio State University, ISBN 0-936645-15-6.

Konrad C (2001) Waste Management for the Tanning Industry. PhD-Thesis, Montan-University Leoben, Austria.

Konrad C, Bichler B, Lorber KE y Márquez F (2000) Input/output Analysis at a Chilean Tannery. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemist* 84, 223.

Konrad C, Lorber KE, Méndez R, López J, Muñoz M, Hidalgo D, Bornhardt C, Torres M y Rivela B (2002) Systematic analysis of material fluxes at tanneries - an International comparison. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemist* 86: 18-25.

Konrad O (2002) Model ESTRELA for Collection, Separation and Treatment of Waste in Brazil. PhD-Thesis, Montan-University Leoben, Austria.

Lorber KE y Konrad C (2002a) Waste Management in Tanning Industry. Proceedings of ISWA World Environmental Congress & Exhibition, Istanbul.

Lorber KE y Konrad C (2002b) Cleaner Production in Tanning Industry. Proceedings of 16th International Clean Air & Environmental Conference, Christchurch, 19-22 August, New Zealand.

Lorber KE y Konrad C (2003) Aerobic treatment of non-chromium containing tannery wastes. Proceedings of Sardinia 2003, 9th International Landfill Symposium, Sardinia, October 2003.

Meretting-Bruns U y Knappernbusch V (1996) Biologische Behandlung von gegerbten Lederabfällen. *Müll und Abfall* 6/96, pp. 384-386.

Pleil MR (2000) Aerobic Treatment of Solid Tannery Wastes. MS-Thesis, Montan-University Leoben, Austria.

Püntener A y Gschwind N (1995) Composting of Wet White leather waste. *Jalca* 90, pp.220.

GESTIÓN DE RESIDUOS EN LA INDUSTRIA DE CURTIDO

Karl E. Lorber

Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik

Montanuniversität Leoben

Peter-Tunner-Straße 15 A- 8700 Leoben (Austria)

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen los principios y fundamentos del nuevo concepto de Gestión de Residuos, Prevención y Control Integrado de la Contaminación. De la numerosa bibliografía sobre el tema, se recomienda especialmente la consulta de las siguientes referencias básicas: Hagler Bailly Consulting (1995), Frijns & van Vliet (1999), Bilitewski (1994).

La prevención de la contaminación constituye el pilar fundamental del concepto de Gestión Integrada de Residuos (Figura 1).

La existencia de residuos y contaminación puede ser considerada como un indicador de la ineficiencia de un proceso, que se traduce en pérdida de recursos, pérdidas económicas, peores condiciones de trabajo y daño al entorno. Uno de los principales motivos para implementar el concepto de Prevención en una empresa son los beneficios económicos que se pueden obtener.

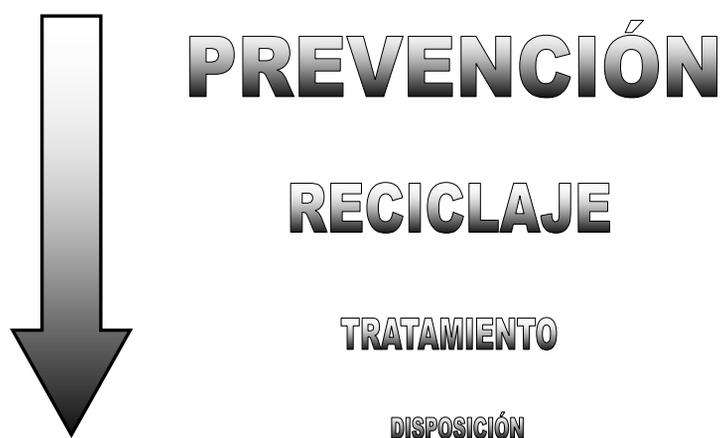


Figura 1: Concepto moderno de Gestión Integrada de Residuos: Jerarquía de aplicación.

Los principios que constituyen la base para lograr una reducción de la contaminación ambiental son los siguientes:

Principio 1. Jerarquía de acciones de gestión de residuos

Una vez que se ha tomado conciencia de que un proceso genera (potencialmente) residuos (sólidos, líquidos y/o energía), la consecuencia lógica debe ser el decidir que hacer con esos residuos. La jerarquía de acciones para una gestión de residuos moderna es la indicada en la Figura 1. Cuando la contaminación (residuo) se utiliza como indicador de ineficiencia, el primer paso lógico será prevenir la generación del contaminante respectivo, o lo que es lo mismo, incrementar la eficacia de transformación de las corrientes de entrada en productos. Si esto no es técnicamente posible, la siguiente alternativa más deseable será incrementar la recirculación de la corriente.

En algunos casos la recirculación no es técnicamente posible o no es económicamente viable. Es recomendable estudiar la factibilidad técnica del reciclado de las corrientes de materia en las posibles condiciones de operación. La evaluación económica es mucho más compleja y los resultados dependen de los múltiples factores que se hayan considerado.

En el caso de que la recirculación no sea una opción recomendable, las corrientes de residuo deben ser tratadas de modo que sólo las corrientes potencialmente no peligrosas se descarguen al entorno. Su tratamiento se realizará mediante las denominadas tecnologías “fin de línea” o “*end of pipe*”.

Las dos primeras alternativas, “Prevención” y “Reciclaje”, son ampliamente aplicables en las pequeñas y medianas industrias, teniendo una clara justificación técnica, económica y ambiental. La alternativa “fin de línea” en algunos casos es de difícil o incluso imposible asimilación por las pequeñas y medianas industrias. Esta alternativa suele ser la utilizada por empresas grandes o instituciones públicas.

Por otra parte, para muchos tipos de residuos no resulta factible realizar un tratamiento adecuado, por lo que para su eliminación final, se ha considerado la disposición en vertederos controlados. En los países en vías de desarrollo la falta de infraestructuras adecuadas puede ser un obstáculo para esta alternativa. En resumen:

Prevención. La mejor estrategia de reducción es la que evita la generación del residuo en origen. La prevención de generación de residuos requiere en algunos casos de modificaciones en el proceso pero proporciona los mayores beneficios, tanto económica como ambientalmente.

Reciclaje. Si no es factible evitar la generación de un residuo en un proceso, la mejor alternativa será la que minimice el residuo generado mediante reciclaje y reutilización

Tratamiento. Cuando la generación del residuo no se pueda evitar ni minimizar mediante reciclaje o reutilización, deben aplicarse estrategias para reducir su volumen

o toxicidad. Las estrategias “fin de línea” pueden reducir la cantidad de residuo, pero no resultan efectivas como alternativas de prevención.

Disposición. La última estrategia a considerar son los métodos de disposición o vertido controlado. La adecuada disposición del residuo es un componente esencial de un programa global de gestión ambiental. En cualquier caso, debe ser siempre la última alternativa a tener en cuenta.

Principio 2. Generar el residuo tan pronto como sea posible

Aplicando la jerarquía de gestión de residuos a cada proceso y a cada corriente residual, puede observarse que es posible evitar la generación de la mayoría de los residuos.

La generación de algunos de ellos, sin embargo, no se puede evitar. Un ejemplo es el descarte en el proceso de curtido. Si se realiza el descarte lo más pronto posible (pre-descarte), se consiguen importantes ahorros de productos químicos necesarios en las etapas posteriores (se procesa menor cantidad de materia), que repercuten igualmente en la economía del proceso. De forma genérica, se podría decir que el residuo que no puede ser evitado debe ser generado lo antes posible para evitar el procesamiento de materia que no formará parte del producto. Generando el residuo lo antes posible, se producirán ahorros en el proceso y el residuo será más “puro”, evitando su “contaminación” a lo largo del proceso. Como norma general, si no puede evitarse la generación del residuo, éste debe ser generado cuanto antes y retirado del proceso.

Principio 3. Segregación de corrientes residuales

Cuando se tiene una idea clara de las corrientes de residuos que se generan en una planta o en un proceso, es importante separarlas y segregarlas en diferentes grupos para su tratamiento posterior. No deben contaminarse unas corrientes con sustancias peligrosas procedentes de otras corrientes. Por ejemplo: separando los efluentes que contienen cromo de los que no lo tienen, no se hace necesario tratar toda el agua residual del proceso en una planta de tratamiento de cromo, sino sólo una parte. Esta simple medida (no mezclar corrientes) se traduce en ahorros en los costes de inversión y operación de los sistemas de depuración. Además, se incrementa la eficacia de la planta de tratamiento al estar más concentrado el contaminante. Una vez que se ha realizado la mezcla de corrientes, la segregación posterior es generalmente impracticable tanto técnica como económicamente.

Principio 4. Tomar medidas donde sean más efectivas

Este principio es muy lógico: Reducir una corriente residual que representa el 80% del residuo total generado en un 10% significa una reducción del 8% en el total del proceso. Reducir una corriente que representa el 20% del total generado en un 10% significa sólo una reducción total del 2% (cuatro veces menos que en el caso anterior). Las medidas de prevención de la contaminación deben centrarse en las

principales corrientes. Estas corrientes han de identificarse tanto cuantitativa como cualitativamente (corrientes peligrosas).

2. ANÁLISIS AMBIENTAL

El punto de partida para cualquier decisión sobre las medidas a tomar para la reducción del impacto ambiental es el análisis de la situación inicial existente. Este análisis ambiental puede variar considerablemente en función de la situación local y de la institución que realiza la auditoria, pero la estructura básica es siempre la misma. En la Figura 2 se muestra una propuesta de evaluación en 19 pasos para el análisis de entradas y salidas realizadas sistemáticamente por los grupos de trabajo en el proyecto "EILT".

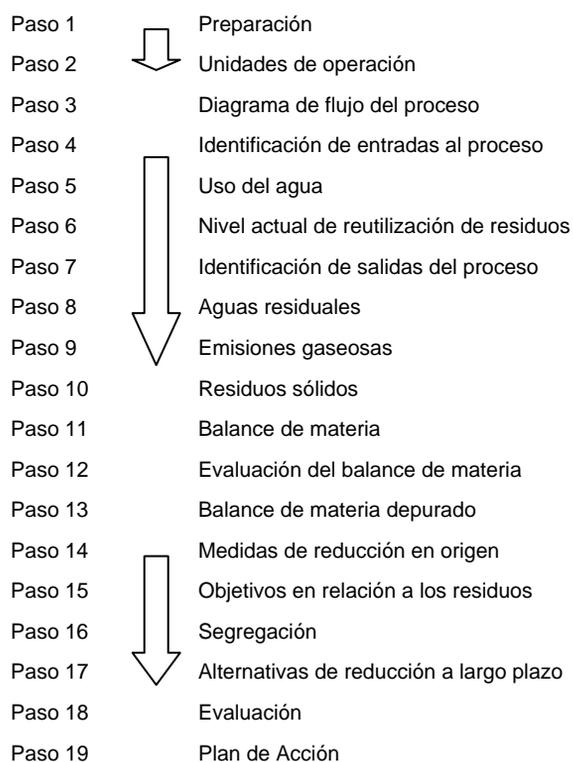


Figura 2: Propuesta para el análisis de prevención de la contaminación en 19 pasos.

En primer lugar deben definirse los objetivos y metas a alcanzar en el análisis. A continuación debe procesarse toda la información disponible sobre la planta y el

proceso en cuestión, siendo muy recomendable visitar la planta para construir un diagrama de flujo del proceso. En la Figura 3 se muestra el diagrama de flujo de un proceso de curtido.

Contaminantes en agua residual	Piel Bruta	Emisión al aire →	Residuos sólidos →
DBO, DQO, SS, ST, Sales, N orgánico	← REMOJO ↓ PREDESCARNE →		Carnaza de predescarne; Grasa con materia orgánica
DBO, DQO, SS, ST, alcalinidad, sulfuros, N orgánico, N amoniacal	← ENCALADO → ↓ DESCARNE →	H ₂ S Pelo, cal y lodo orgánico	
DBO, DQO, SS, ST, alcalinidad, sulfuros	← DESCARNE → ↓ DIVIDIDO RECORTE →	Carnaza con cal Grasa con material orgánica	
DBO, DQO, ST N amoniacal	↓ DESENCALADO ← RENDIDO →		Piel partida con cal
DBO, DQO, ST, grasas	↓ DESENGRASADO Piel de cerdo y oveja	NH ₃	
DBO, DQO, SS, sales de cromo, sintanos Tintes, sales, ácido	← PIQUELADO CURTIDO ↓ DIVIDIDO CON CROMO →		
	↓ ENRASADO →		Piel partida con cromo (Materia orgánica con cromo) Piel partida con cromo (Materia orgánica con cromo)
DBO, DQO, ST, agentes curtientes de cromo y vegetales, sintanos, tintes, grasas	← RECURTIDO TEÑIDO ENGRASADO ↓ SECADO ↓ RECORTE →		
	↓ ACABADO →	Virutas con cromo (Materia orgánica con cromo)	
Productos químicos de acabado	↓	Disolventes, formaldehído	

Cuero

Figura 3: Diagrama de flujo del proceso de curtido utilizado en el proyecto “EILT”.

El diagrama puede desglosarse en diferentes niveles de detalle, desde un nivel 0, donde la planta o el proceso se considera una caja negra con una serie de corrientes de entrada y salida, que se detallarán posteriormente, hasta un nivel “x” donde cada unidad de operación se define con sus correspondientes entradas y salidas.

Los consumos específicos de agua, energía, materias primas etc. se cuantifican sobre la base del diagrama de flujo. Se identifican las corrientes de recirculación. Posteriormente se determinan las características de las distintas corrientes residuales generadas. Como “residuo” se consideran tanto las corrientes de sólidos, líquidos o gases, como las pérdidas de calor. Una vez cuantificadas las entradas y salidas a las unidades de proceso, se evalúa la situación actual de los residuos en términos de cantidades y coste.

A partir de los datos reales y de los balances de materia, se procede a una primera evaluación de los mismos. Generalmente, después de esta primera evaluación, generalmente se detectan numerosas opciones obvias de reducción.

Para detectar los potenciales ahorros en consumo de recursos y reducciones de generación de residuos, se elaboran listas detalladas de chequeo. En esta fase debe encontrarse respuesta a diversas preguntas, como las siguientes:

- ¿Qué cantidad de materias primas se pierde durante el vertido? ¿Puede evitarse?, ¿Cómo?
- ¿Se controlan los flujos de agua de la bomba de vacío?
- ¿Se controla el flujo de agua? ¿Dónde se registran los mayores consumos de agua? y
- ¿Qué tipo de agua se consume?
- ¿Dónde se origina el residuo? ¿Contiene productos valiosos? etc....

Las actividades que se realizan en paralelo para la detección de acciones obvias y simples para la reducción del impacto son la cuantificación y caracterización de las corrientes residuales, es decir, dónde están las principales corrientes y cuáles son sus características. Debe desarrollarse un esquema para segregar las corrientes individuales. Conforme al principio 3 de segregación de corrientes, la mezcla de corrientes de baja carga contaminante con corrientes altamente contaminadas debe evitarse sistemáticamente. Esto se traducirá en una menor cantidad de residuo que requiera tratamiento especial.

Las actividades descritas en los pasos 1-17 pueden mejorar considerablemente la situación ambiental de una empresa. Frijns & van Vliet (1999) señalaban una reducción de emisiones y residuos entre el 20 y el 40%. Ahorros en el consumo de materias primas entre 5-40% suelen ser fácilmente alcanzables, por lo que los beneficios económicos pueden ser muy significativos. El periodo de retorno de las inversiones suele ser generalmente inferior a un año.

Un análisis como el descrito puede realizarse fácilmente en empresas emplazadas en países en vías de desarrollo, con una infraestructura pobre y una difícil situación económica.

Desarrollar medidas de reducción a largo plazo e implementarlas después de una evaluación técnica y económica puede resultar mucho más complejo. Estas medidas

requieren una inversión y costes de operación que pueden no estar al alcance de las PYMEs de países en vías de desarrollo, pero incluso en esta fase del análisis se pueden identificar medidas que reduzcan el impacto ambiental de la empresa sin debilitar su situación competitiva. Estas medidas pueden ser cambios en la tecnología, cambios en el producto o la obtención de un co-producto a partir de una corriente residual (Konrad, 2001).

Los pasos 12 y 13 del análisis de prevención de la contaminación son la evaluación y el refinado del balance de materia. Un problema específico inherente a la industria de curtidos es la relativamente importante variación de los datos, en función de la tecnología y los procesos empleados en cada planta

2.1 Balances de materia en una curtiduría media

A partir de los datos de entradas y salidas de 6 pequeñas y medianas industrias de curtido, se evaluó un proceso típico de curtido al cromo diferenciando entre los dos escenarios descritos. Las corrientes principales (efluentes y residuos problemáticos) que fueron identificadas y cuantificadas se presentan en la Tabla 1.

Los balances con mayor grado de detalle, pueden verse en capítulos anteriores.

En función de las etapas del proceso y de la tecnología empleada, se generan diferentes cantidades de efluente y residuos sólidos, cuya composición también variará significativamente. Por ejemplo, en algunas etapas de la Ribera se generan aguas residuales altamente contaminadas (procedentes de la operación de pelambre), mientras que la carga contaminante de otras es mucho menor. Siguiendo el principio 3 de gestión de residuos, la recogida selectiva y segregación y de las corrientes es claramente una medida necesaria para optimizar su posterior tratamiento.

2.2 Gestión de residuos en la etapa de Ribera

En los procesos de Ribera, por ejemplo, pueden identificarse dos escenarios:

i) Escenario de bajo nivel de residuos:

Proceso de Ribera con destrucción total de pelo, empleando tecnología de fulón (Figura 4) y con realización del dividido en la sección de Curtido (Figura 5).

ii) Escenario de alto nivel de residuos

Proceso de Ribera con destrucción parcial de pelo, empleando tecnología de molinete (Figura 6) y con realización del partido en la sección de Ribera.

Tabla 1: Balance de materia en una curtiembre modelo.

SECCIÓN	ENTRADAS		SALIDAS	
	Agua (m ³ /t _{phs})	Productos (kg/t _{phs})	Efluente (m ³ /t _{phs})	Residuo (kg/t _{phs})
RIBERA	15,7-25,4	78,5	15,2-24,5	322-585
Remojo	5,1-9	7	4,6-7,9	0
Pelambre/Encalado	5,2-11	48	5,2-11	67-180
Descarne/Partido	0	0	0	255-405
Desencalado	5,4	23,5	5,4	0
CURTIDO	0,5-3	140	0,7-3,2	45-130
Piclado/Curtido	0,5-3	140	0,7-3,2	0
Desaguado	0	0	0	0
Partido/Enrasado	0	0	0	45-130
RECURTIDO	5-6	150	5-6	0
TERMINACIONES	0,3	55	0	2
OTROS	25-35	0	20-30	50
TOTAL	46,5-69,7	423,5	40,9-63,5	419-767

t_{phs}: Tonelada de piel salada húmeda

En función del escenario de cada curtiembre, se generan diferentes cantidades y composiciones de residuos sólidos y líquidos por tonelada de piel bruta salada procesada, por lo que las medidas a tomar serán diferentes.

**Figura 4:** Proceso de Ribera con tecnología de fulón.



Figura 5: Sección de Ribera con tecnología de molinete.



Figura 6: Proceso de dividido.

2.3 Gestión de residuos con contenido de cromo

El cromo, elemento presente en las aguas residuales de Curtido, debe ser considerado como un elemento de especial relevancia en las plantas de curtido, por su elevada toxicidad y los efectos negativos que provoca en el entorno. Por este motivo, se realizó un balance detallado de cromo en una de las plantas que fueron objeto de

estudio (Konrad 2001). Evidentemente, los datos recogidos en esa planta están relacionados con las condiciones del proceso y pueden no ser representativos para otras curtiembres, pero la sistemática del análisis realizado puede ser contemplada como una herramienta de gran utilidad para evaluar la gestión de residuos en cualquier planta de curtido.

Conforme al balance desarrollado por Konrad (2001), se identificaron tres corrientes de entrada con contenido en cromo (corrientes 1 a 3, en la Figura 7) y un total de 7 corrientes de salida (corrientes 4 a 10).

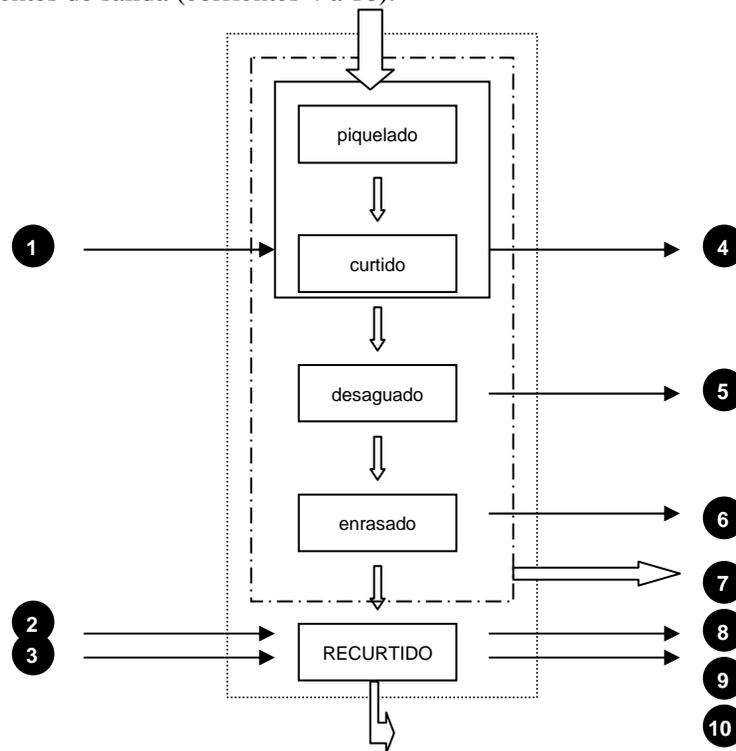


Figura 7: Corrientes de entrada y salida de cromo en el proceso de curtido.

Para poder establecer el balance de cromo, se analizaron todas las corrientes identificadas ($\text{kg}/\text{t}_{\text{phs}}$ de agente curtiente, productos y co-productos; $\text{L}/\text{t}_{\text{phs}}$ de descarga de efluente; $\text{kg}/\text{t}_{\text{phs}}$ de residuos sólidos), para poder posteriormente realizar el balance. Un resumen de los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Balance de cromo para una curtiembre mediana.

CORRIENTES ENTRADA-SALIDA		CANTIDAD kg/t _{phs} o L/t _{phs}	CONTENIDO EN CROMO (%) o g/L	CARGA DE CROMO kg/t _{phs}
1	Agente curtiente	80 kg/t _{phs}	17,75%	14,2
2	Agente curtiente de cuero flor	13 kg/t _{phs}	17,75%	2,3
3	Agente curtiente de cuero partido	0,4 kg/t _{phs}	17,75%	1
	Cr recuperado	42,5 L/t _{phs}	22,5 g/L	
ENTRADA total				17,5 kg/t_{phs}
4	Efluentes	770 L/t _{phs}	8,05 g/L	6,2
5	Efluentes	220 L/t _{phs}	8,05 g/L	1,6
6	Piel partida no usada, virutas y recortes	120 L/t _{phs}	0,52%	0,6
7	Piel wet blue partida	109 kg/t _{phs}	0,52%	0,6
8	Efluente recurtido	1.400 L/t _{phs}	1,55 g/L	2,2
9	Efluente neutralización	1.400 L/t _{phs}	0,2 g/L	0,3
10	Cuero flor	253 kg/t _{phs}	1,75%	6,8
	Cuero partido	135 kg/t _{phs}		
SALIDA total				18,3 kg/t_{phs}

* t_{phs}: Tonelada de piel salada húmeda

Comparando la entrada (17,5 kg Cr/t_{phs}) con la salida (18,3 kg Cr/t_{phs}), resulta evidente que las desviaciones en el balance representan tan sólo el 5%, lo que, para un proceso industrial como éste, representa una muy buena aproximación.

Siguiendo la secuencia que se presentaba en la Figura 1, la segregación de las corrientes residuales, la selección de las alternativas de tratamiento más adecuadas y la implementación de las acciones serán los siguientes pasos a realizar.

Entre las acciones propuestas para disminuir el consumo de cromo y minimizar su impacto ambiental destacan:

i) Acciones para lograr un incremento de la fijación del cromo en la piel, de modo que la relación $Cr_{\text{en piel}} / Cr_{\text{consumido}}$ sea mayor de 0,9, como:

- Modificaciones de los parámetros de operación del proceso (agitación, tiempo de reacción, pH, temperatura) .
- Adición de aditivos que promueven la alta retención de cromo

ii) Reciclado directo de los baños de curtido, con ajuste del contenido en cromo

iii) Precipitación de lodos de hidróxido crómico, con los objetivos de:

- Recuperación de Cromo, mediante agentes de basificación ($Mg(OH)_2$, NaOH, NH_4OH o acidificación (H_2SO_4)
- Eliminación de cromo mediante agentes de basificación: ($Ca(OH)_2$ + floculantes

2.4 Gestión de las corrientes ricas en sulfuro

Otras de las corrientes problemáticas son las generadas en el en el proceso de Pelambre en la etapa de ribera, debido a su contenido en sulfuros. Para una gestión mejor de estos efluentes se han propuesto las siguientes medidas:

i) Medidas de prevención, mediante la utilización de técnicas de pelambre enzimática

ii) Reducción del consumo de sulfuro mediante:

- Técnicas de inmunización del pelo
- Reutilización directa de los baños de pelambre con ajuste del contenido en sulfuro
- Reciclado indirecto de los baños, mediante acidificación de los mismos con ácido sulfúrico y fijación con sosa del sulfhídrico desprendido

3. ALTERNATIVAS CONCRETAS PARA LA PREVENCIÓN, RECICLADO, REUSO Y TRATAMIENTO DE EFLUENTES Y RESIDUOS

En la Tabla 3 (Rivela, 2003) se resumen las principales alternativas de prevención, reciclaje y reutilización, así como los tratamientos finales de los efluentes del proceso.

Tabla 3: Alternativas de prevención, reciclaje, reutilización y tratamiento.

PREVENCIÓN	RECICLAJE/ REUTILIZACIÓN	TRATAMIENTO
Ribera		
Procesamiento de la piel sin salar Diminución de la carga de sal adicionando antisépticos Sustitución de sal Tecnología de fulón en lugar de molinete Inmunización del pelo Pelambre enzimático Predescarne Partido previo a desencalado Sustitución de amonio Desencalado con CO ₂	Agitación mecánica Lavados en contracorriente Reciclado del baño de pelambre/encalado Producción de NAHS Ultrafiltración	Tratamiento primario y secundario Tecnología de membrana Oxidación catalítica Precipitación con sales féricas Tratamiento anaerobio Producción de proteína
Curtido		
Aditivos de alto agotamiento de cromo Baño de piclado con bajo contenido en sal Curtido libre de cromo	Reutilización directa del baño de curtido Tecnología de membrana	Precipitación de cromo Células de electrolisis Incineración
Optimización de los parámetros del proceso	Reutilización del baño de curtido en baño de piclado Reutilización del baño de curtido en baño de recurtido Reutilización del baño de curtido en baño precurtido, piclado y curtido Recuperación de cromo mediante precipitación y redisolución Reciclado del baño de, piclado Precipitación, incineración, y reciclado	Sales de cromo y colágeno hidrolizado Producción de LEFA
Recurtido		
Reemplazo de compuestos de nitrógeno Alto agotamiento de recurtido, teñido y engrasado Sustitución de disolventes en terminaciones Sustitución de pigmentos con contenido en metales pesados	Fijación de cromo en la neutralización	Precipitación de cromo Separación de fibras curtidas y polvo de lijado

Adicionalmente, se recomiendan las siguientes medidas de reducción del consumo de agua: lavados en discontinuo y baños cortos (prevención); reutilización directa de agua a las etapas menos críticas y reciclado de las aguas residuales depuradas (reciclado/reutilización); tratamiento primario y secundario y tecnología de membrana (tratamiento).

A modo de ejemplo, en la Tabla 4 se presentan las medidas de producción limpia recomendadas por Rivela et al. (2004) para una pequeña planta de curtidos chilena.

Tabla 4: Medidas técnicas específicas recomendadas para una producción más limpia en una curtiembre de tipo PIME.

Propuesta	Acción Técnica	Impacto Económico	Observaciones
Reducción del consumo de agua	Baños cortos	Bajo	Control para evitar daños en la piel
	Optimización de lavados	Bajo	Control en cada etapa
	Evitar calentamiento con agua	Bajo	Adquisición de equipo. Prevención del daño en la piel por sobrecalentamiento
	Reciclado de químicos	Sin coste	Control de la calidad del cuero
Reducción del consumo de sal	Aplicación de biocidas	Bajo	2-3 semanas de conservación
	Recuperar la sal remanente	Bajo	Reutilización de la sal residual en piclado
Reducción de grasas	Predescarne	Bajo	Ahorro de químicos. Sebo sin cal
Reducción de la contaminación de agua residual	Auditar cal y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sin coste	Ahorro de químicos
	Altos agotamientos	Bajo	Especialmente de cromo
Medidas de mejora de tratamiento de aguas	Segregación y tratamiento específico de las corrientes de sulfuro	Medio	Las tres operaciones pueden ser desarrolladas en el mismo tanque
	Segregación y tratamiento de las corrientes de cromo	Medio	Para evitar problemas de operación, reutilizar solo el 50% del efluente
	Segregación y tratamiento anaerobio de las corrientes de alta carga orgánica	Medio	Permite recuperar energía a partir de metano y reducir el volumen de la unidad de lodos activos
	Tanque de equalización	Medio	Neutralización y flujo constante a tratamiento
	Lodos activos	Alto	Reducción de la carga contaminante remanente

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por el proyecto europeo INCO-DC N° ERB IC18-CT98-0286 “Reduction of environmental impacts of leather tanneries (EILT)” y el programa de Acciones Integradas España-Austria (Ref: HY 2002-2004).

REFERENCIAS

- Bilitewski, B. (1994) Waste Management. Springer Verlag, ISBN 3-540-59210-5
- Central Leather Research Institute (1996) Implementation of Environmentally Cleaner Technologies. Part A; Ammonia Free and Cleaner Wet Tanning Operations. UNIDO – report US/IND/90/244/2.
- Central Leather Research Institute (1996) Implementation of Environmentally Cleaner Technologies. Part C; Mechanical Desalting and Sulphide Reduced Liming. UNIDO – report, US/IND/90/244.
- Frijns J., van Vliet, B. (1999) Small Scale Industry and Cleaner Production Strategies. World Development 27, 6, 967 – 983;
- Hagler Bailly Consulting (1995) Introduction to Pollution Prevention. EPA manual, EPA/742/B-95/003.
- Informe técnico sobre minimización de residuos en una curtiembre (1993) CPI, <http://www.cepis.org>.
- Konrad Ch (2001) Waste Management for the Tanning Industry. PhD-Thesis, Montan-University Leoben, Austria.
- Rivela, B. (2003) Gestión Ambiental de la industria de curtidos: Tecnologías limpias ya análisis de ciclo de vida. Trabajo de Investigación Tutelado para la obtención del Diploma de estudios avanzados. Universidad de Santiago de Compostela
- Rivela, B., Bornhardt, C., Vidal, G. and Méndez, R. (2004) Towards a cleaner production in developing countries: a case study in a Chilean tannery. Waste Management & Research, 22 (3), 131-141.

ACCIONES PARA LA REDUCCIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL EN LA INDUSTRIA DE CURTIDO

Beatriz Rivela, Gumersindo Feijoo y Ramón Méndez

Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Santiago de Compostela
Rúa Lope Gómez de Marzoa s/n. E-15782 Santiago de Compostela (España)

1. HACIA UNA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA

El proceso de curtido se compone de una secuencia de etapas batch asociadas con el consumo de elevadas cantidades de agua, así como la generación de residuos en estado gaseoso, líquido o sólido, siendo las descargas líquidas las de mayor significación. La fuerte carga contaminante generada tiene sus orígenes en ciertas operaciones comunes a todas las industrias de curtidos. Los residuos y formas de energía descargados al ambiente en forma de contaminación constituyen, en la mayoría de los casos, un signo de que los recursos han sido usados en forma incompleta o ineficiente. Estos residuos pueden ser tratados para su disposición final o incorporados al proceso, con un enfoque preventivo dentro del marco de una deseable producción limpia.

El método de producción diseñado debe considerar la viabilidad del ecosistema y la comunidad donde va a desarrollarse cada etapa. El tamaño y localización de la empresa; la selección, extracción y procesamiento de las materias primas; la elaboración, montaje o cultivo del producto; el transporte de materiales; la distribución y comercialización; el uso comercial; y el destino final del producto han de ser evaluados contemplando en todo momento la variable ambiental.

En la Figura 1 se muestran las principales opciones de prevención ambiental integrada relacionadas con la producción limpia. Existen numerosas y muy diversas medidas para la prevención o disminución de la contaminación generada por las industrias de curtidos. En su mayoría, estas medidas son de fácil aplicación y proporcionan reducciones en los costes del proceso y mejoras productivas importantes. Por otra parte, también existen soluciones a los problemas producidos por los residuos generados al final del proceso o problemas end of pipe. Estas soluciones requieren de mayores inversiones y asesoría técnica especializada, por lo que las empresas altamente endeudadas o artesanales no podrán acceder a este tipo de actividades.

Entre todas las opciones resulta interesante destacar aquellas alternativas enfocadas a la minimización de la contaminación, alternativas que en sentido riguroso constituyen las opciones de producción limpia. A este subgrupo pertenecen las opciones técnicas orientadas a la reducción en el origen, tanto las que plantean cambios en el proceso, como las que proponen un cambio en los productos químicos, junto con la opción de recuperación y reutilización dentro del proceso de producción.

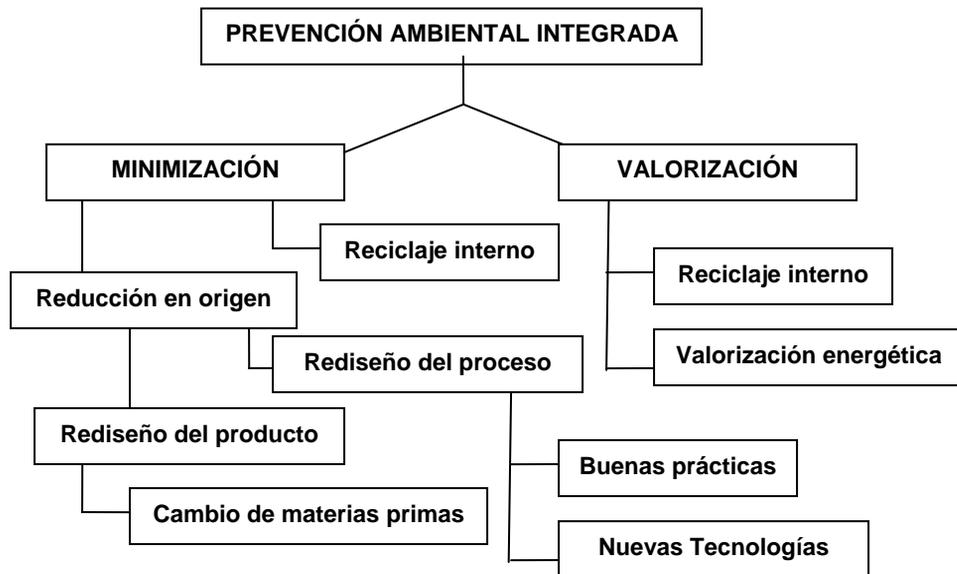


Figura 1. Alternativas de Prevención Ambiental Integrada

En general, se puede afirmar que las soluciones a los problemas de contaminación de la industria de curtido se integran en una combinación de medidas preventivas y de control de la contaminación, tratando de optimizar al máximo los recursos disponibles. El planteamiento de un análisis de prevención de la contaminación generada por el proceso de curtido se describe en la Figura 2 (UNEP/UNIDO 1991).

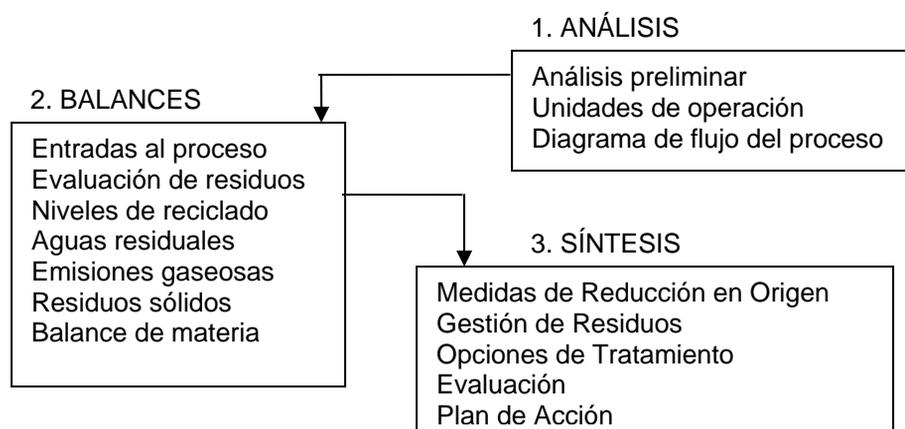


Figura 2. Metodología de Análisis

En los apartados que se desarrollan a continuación se exponen una serie de recomendaciones técnicas como posibles medidas de adopción para posibilitar el cumplimiento de la normativa ambiental y el desarrollo de la actividad dentro de un marco ambientalmente sustentable (IPPC 2001).

2. PROPUESTA DE ACCIONES PARA LA REDUCCIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL

En capítulos previos se han descrito con detalle las operaciones realizadas en una industria de curtido. Se analizan aquí diversas propuestas de buenas prácticas para la reducción del impacto ambiental de estas factorías.

2.1. Alternativas de conservación de las pieles crudas

La acción de la sal como elemento de conservación de las pieles crudas se basa en el efecto de extracción de agua y ciertas proteínas, y en la inhibición del desarrollo bacteriano y de la acción enzimática. La principal desventaja que presenta este procedimiento de conservación reside en la cantidad de sal requerida y en los problemas relacionados con la contaminación que ésta provoca. En un salado simple se emplea aproximadamente una cantidad de sal en torno al 40-50% del peso de las pieles. Como alternativa del salado simple se puede realizar una conservación por salmorado y salado, sometiendo a las pieles frescas a un proceso de descarte (su peso disminuye un 15-18%) y lavándolas. Posteriormente se introducen en un tanque con solución de salmuera (concentración mantenida en 24/25°Bé durante 24 h) y, una vez escurrido el exceso de líquido, se salan directamente.

Existen, sin embargo, varios procesos de conservación sin el empleo de sal. Los de uso más generalizado tradicional se comentan a continuación (IPPC 2001):

Conservación por secado

Se basa en la deshidratación de las pieles por simple evaporación del agua que éstas contienen, reduciendo la humedad de la piel a un 12%, aproximadamente. El secado puede ser natural o controlado:

- El secado natural puede realizarse a la sombra o por exposición al sol, pero la velocidad de secado no puede ser muy lenta (se iniciaría la putrefacción) ni muy rápida (se sobresecan las capas superficiales; el bloqueo de la humedad interior favorece el desarrollo bacteriano).
- El secado controlado se realiza en cámaras cerradas, con aberturas únicamente para entrada y salida de aire, manteniendo las pieles en suspensión.

La conservación por secado se emplea principalmente para pieles pequeñas como las de conejo, por ejemplo, siendo más complejo el secado de pieles de vacuno por el espesor de las mismas.

Conservación por refrigeración

La refrigeración debe ser controlada para evitar el congelamiento, empleando un flujo de aire a -1°C . La refrigeración se realiza en dos etapas: la primera a 3°C y la segunda, con las pieles dobladas sobre el lado de la carne, reduciendo la temperatura a -1°C , temperatura a la que se debe mantener el almacenamiento. En estas condiciones el material puede ser conservado durante cuatro semanas, sin problemas.

Conservación de corta duración

Este proceso se basa en la aplicación de biocidas, por la pulverización sobre el lado de la carne o por inmersión en una solución con agentes antisépticos. Las pieles tratadas de esa forma pueden ser conservadas sin sal de una a tres semanas, dependiendo de la temperatura de almacenamiento. En este sistema, que está siendo frecuentemente aplicado en Europa, se han de considerar los eventuales efectos del biocida sobre las características físico-mecánicas del producto final y sobre un eventual tratamiento biológico de los residuos.

Como ventajas de estos dos últimos sistemas de conservación cabe destacar que no solamente se evita la contaminación salina en el efluente, sino que también se reduce el consumo de agua y el tiempo de residencia necesario en la etapa de ribera, reduciendo el costo del tratamiento del efluente.

Asumiendo el hecho de que se trabaje con pieles saladas, resulta interesante eliminar al menos toda la sal granular retenida. No toda la sal que se esparce sobre el lado de la carne queda disuelta en el contenido de humedad de la piel. En el exterior permanece siempre un remanente en forma de granos sueltos, cuya totalidad representa aproximadamente un 20% del peso de la piel en bruto. Si esta sal no se elimina de la superficie de la piel, pasará a la etapa de remojo y se estima que constituye un 60% de la sal total que va en el efluente de dicha etapa (CONAMA 1999).

La recuperación de la sal puede realizarse mediante un sacudido manual de las pieles o, de forma más eficiente, abatanando las pieles en bruto dentro de un fulón de reja para eliminar la mayor cantidad posible de sal, teniendo la precaución de no producir quiebres de fibras por una acción mecánica excesiva frente a un cuero que carece todavía de la flexibilidad necesaria. Con este último procedimiento se estima que la recuperación de la sal oscila entre un 15 y un 30%. La sal recuperada puede ser utilizada para el salado de nuevas pieles; en algunas ocasiones es recomendable un tratamiento previo que evite la posible contaminación bacteriana, pero ésta es muy poco probable debido a la elevada concentración de cloruro sódico presente. Otra posibilidad sería emplear la sal en el piquelado, donde la acidez del baño inhibe la acción de las bacterias.

2.2. Optimización del predescarnado

El predescarnado es una operación utilizada para eliminar la grasa, restos de carne y fibras no aprovechables de la parte interna de la piel tradicional. Esta operación se realiza después de un prerremojado, minimizando los inconvenientes que las grasas naturales provocan en los procesos de remojo y pelambre y, consecuentemente, en el efluente global. El predescarnado conlleva también una economía en el consumo de productos químicos y mejoras apreciables en el área y calidad del producto final, reducciones de 30-35% y 20% de cal y sulfuro, respectivamente, en la etapa de pelambre (Konrad et al. 1999). Asimismo, el sebo obtenido a partir de una carnaza no encalada es de mayor cantidad que el obtenido mediante la tradicional producción a partir de carnaza encalada. El predescarnado permite la recuperación de un sebo con un contenido aproximado de estearina alrededor del 50%, que puede ser empleado como materia prima en jabonería o para la fabricación de emulsiones para engrase de cuero.

2.3. Reducción del consumo de agua

El consumo real de agua en las diferentes etapas fluctúa considerablemente, no sólo por la diversidad de los procesos involucrados, sino también porque en numerosas ocasiones no se controla eficientemente la salida de agua ni el tiempo empleado en el proceso. Un claro ejemplo de este tipo de situaciones es el lavado que se realiza al final de la etapa de pelambre, lavado en el que se mantienen finalmente las llaves de agua abiertas para que el nivel de agua sea suficientemente alto y permita el fácil acceso a los cueros que flotan en su superficie.

Como estrategias de reducción del consumo de agua se plantean las siguientes:

Baños cortos

Se conoce como baño corto un baño de bajo volumen de agua, no estando este concepto relacionado con la duración del baño. De acuerdo con la ley de Fick es obvio que para acelerar las penetraciones de los productos en solución, será necesario aumentar su concentración. Para conseguir este efecto, la alternativa idónea es reducir el volumen de agua de los baños, es decir, optar por un baño corto. De este modo se logrará disminuir la cantidad total de producto deseado en el agua, reducir la demanda de productos y elevar la temperatura del baño.

Los baños cortos pueden aplicarse a todos los procesos, siempre y cuando no existan las limitaciones dadas por la potencia del motor del fulón (se precisa de más potencia). Es necesario poner atención a posibles abrasiones o daños mecánicos que pueda sufrir el cuero. Se trata de una medida de aplicabilidad inmediata y coste mínimo, ya que sólo exige un mayor gasto energético debido al aumento de las exigencias mecánicas de los motores de los fulones.

Eliminación de pelo en seco

Se trata de una depilación con pasta, mediante la aplicación manual en el lado de la piel. El agente depilante ataca la camada basal del sistema epidérmico, permitiendo la liberación del pelo, que puede ser recuperado entero de forma manual. La pasta empleada para el pelambre se compone de cal, sulfuro de sodio, agua, tensoactivo y un agente espesante. No constituye una práctica muy generalizada, a pesar de no presentar costes mayores asociados.

Curtido en seco

Este sistema de trabajo emplea las pieles piqueladas y escurridas. Las sales de cromo se introducen en el fulón seco, acelerándose su penetración. Por otra parte, las sales de cromo en estado seco presentan naturaleza aniónica debido al enmascaramiento con sulfato, sufriendo una hidrólisis y transformándose en sales de cromo básicas (carácter catiónico) y reaccionando con la estructura fibrosa de la piel (CONAMA 1999). Su aplicación depende principalmente del tipo de piel y de los insumos utilizados.

Optimización de los lavados

Los fulones que emplea la industria analizada poseen dos tapas, una teóricamente hermética y la otra de rejilla, que son intercambiables entre sí. Con el lavado en etapas y a puerta cerrada, el ahorro de agua es de un 62,5% sobre el total de lavado en continuo con puerta de reja (CONAMA 1999). Esto, sumado a un control eficaz del tiempo de adición de agua, reducirá considerablemente el consumo. Se trata de una medida de aplicabilidad inmediata y sin coste alguno. Por otro lado, resultará interesante examinar las posibilidades de reutilización de algunas de las corrientes.

Evitar el calentamiento por adición directa de agua

Una práctica común en las plantas de curtido consiste en la adición de agua caliente para elevar la temperatura de las pieles en el interior del fulón, lo que conlleva un gran gasto de agua y energía. Instalando una recirculación externa del baño, equipada con un dispositivo calefactor, se podrá lograr el mismo efecto con un factor de economía notable en términos de ahorro de agua y ahorro energético. El coste que genera esta alternativa es bastante bajo, asociado únicamente a la adquisición de un equipo externo y se obtienen rápidamente beneficios económicos.

Automatización de fulones

La automatización e informatización de las operaciones realizadas en el interior de los fulones genera una serie de ventajas (regularidad, calidad constante, facilidad de aplicación de programas de control, etc.), ventajas que se traducen en un ahorro de agua y energético. Sin embargo, dadas las características de muchas plantas industriales semiartesanales, esta medida no se encuentra dentro de las posibilidades de inversión.

Reciclado de baños

La viabilidad del reciclado de un baño depende básicamente de dos aspectos:

- El baño debe tener poca contaminación intrínseca. Es importante considerar que las materias procedentes de la piel saturan pronto los baños, lo que actúa en detrimento de su acción específica.
- La reutilización debe ser factible mediante operaciones simples. El coste de un reciclado sofisticado hace que su implantación no sea viable para la industria.

Dentro del reciclado de baños resulta interesante analizar un poco más detenidamente las opciones de reutilización de los baños de pelambre y de curtido:

A). Reciclado de los baños de pelambre

El reciclaje de los baños residuales de pelambre consiste en la recuperación del baño agotado en cada etapa y su uso en el proceso de pelambre del baño siguiente, reponiendo previamente la cantidad de productos químicos necesarios. La aplicación de este procedimiento permite un ahorro importante, pero requiere la realización de controles químicos.

El sistema de recuperación de los baños puede dividirse en cuatro etapas:

- i) Recolección del baño residual. Este debe ser recuperado mediante conducciones protegidas contra la posible corrosión originada por el sulfuro.
- ii) Tratamiento preliminar. Es aconsejable la instalación de una serie de rejillas continuas a lo largo del canal recolector, para facilitar la retención del material más grueso.
- iii) Almacenamiento o igualado. Las descargas de la etapa de pelambre no son continuas. Debe emplearse un tanque de almacenamiento como equalizador de las mismas.
- iv) Tratamiento primario. Es necesario eliminar el elevado contenido en sólidos, que provocaría serias interferencias en el reciclado. La sedimentación puede realizarse en sedimentadores de sección rectangular o circular.

B). Reciclado de los baños de curtido

El reciclado de los baños de curtido es una medida que ha sido desarrollada con éxito en los últimos años y que no necesita grandes inversiones. Lo que se pretende no es la precipitación del cromo contenido en el agua residual para su uso en la curtición de los lotes siguientes, sino la reutilización del baño residual propiamente dicho, con lo que se consigue reducir considerablemente la carga tóxica de Cr en el efluente final.

En numerosas plantas se realizan las etapas de piquelado y curtido en el interior de un mismo fulón. Para reciclar el baño de curtido bastaría con recuperarlo, someterlo a un tamizado para su clarificación y, previo a su reutilización en una nueva curtición, realizar un ajuste de densidad, pH, contenido en cromo y basicidad.

2.4. Sustitución de productos químicos

Existen ciertos productos empleados en el proceso de curtiembre cuyo eventual reemplazo permite reducir notablemente la contaminación de las aguas residuales.

En la etapa de pelambre el principal contaminante es el sulfuro de sodio que se utiliza para lograr la retirada del pelo. El empleo de sulfato de dimetilamina, en lugar de sulfuro, reduce el tiempo necesario para hacer efectivo el pelambre, obteniéndose un efluente menos tóxico y con una menor carga orgánica que el correspondiente al proceso tradicional (IPPC 2001). Sin embargo, el empleo de este producto encarece notablemente el proceso.

Los altos valores de nitrógeno amoniacal en las aguas residuales se deben principalmente al sulfato de amonio empleado para el desencalado de las pieles. La ecuación que rige la acción del sulfato de amonio sobre las pieles procedentes del calero y ya descarnadas es la siguiente (CONAMA 1999):



Se trata de una reacción de doble descomposición entre el hidróxido cálcico y el sulfato de amonio. El calcio pasa a la solución en forma de sulfato y se libera hidróxido amónico que permanece en solución. De esta solución se va desprendiendo a la atmósfera amoníaco gaseoso a pH superior a 8. Si se ofertaran las proporciones estequiométricas de sal amónica, el contenido final en el agua residual sería irrelevante; sin embargo, las industrias tradicionales de curtiembre generalmente utilizan un exceso considerable sobre el valor estequiométrico correspondiente. Existe la posibilidad de disminuir este insumo y, sin prescindir de las sales amoniacaes, minimizar el nitrógeno amoniacal en los efluentes. Esta medida no presenta costes adicionales, si bien será necesario un exhaustivo control y verificación de la calidad final del cuero. Otra opción sería contemplar la alternativa de empleo de otro producto de acción igualmente desencalante. Actualmente existen diversos estudios orientados a la sustitución de sulfato de amonio por otros productos que eviten enfrentar la problemática de eliminación del nitrógeno amoniacal presente en el efluente (INTEC-Chile 2000).

Otro punto conflictivo reside en el carácter tóxico del cromo empleado en la etapa de curtido. Las sales de cromo pueden ser reemplazadas parcialmente, empleando sistemas de curtición cromo/taninos, cromo/aluminio, cromo/zirconio, cromo/aldehído, etc. Un sistema de curtición que está en fase experimental es la sustitución del sulfato básico de cromo por un producto recuperado de desechos sólidos del proceso de rebajado del cuero, después de curtido. Este producto contiene proteína estabilizada con curtiente, que puede ser hidrolizada y sustituir parcialmente al curtiente, mejorando su agotamiento en el baño tradicional (IPPC 2001). Otra alternativa es el empleo de la combinación de la sal de cromo con un producto

denominado alutan (contiene un 12% de Al_2O_3), que mejora considerablemente el rendimiento obtenido (Raghava et al. 2003).

2.5. Altos Agotamientos de los baños

El objetivo ideal a alcanzar en los procesos de curtido sería la incorporación de todos aquellos productos que se pretende incorporar al cuero en un 100%, evitando el perjuicio ecológico que ocasionan los productos de desecho, aportando asimismo una mejora económica sustancial. El ideal de agotamiento debe contemplar una correcta selección de los materiales, solicitando al proveedor las curvas de agotamiento de los materiales que se emplean en función de parámetros como el pH, tiempo y temperatura del proceso. En general, un aumento en la temperatura del proceso acelera la fijación de los productos; sin embargo, será necesario considerar el tipo de artículo que se desea producir para evitar la posible generación de defectos en la flor del cuero. Trabajando con baños cortos y prolongando el tiempo de duración de los procesos se alcanzan agotamientos sensiblemente superiores.

Altos Agotamientos de Cromo

Resulta especialmente interesante el proceso de alto agotamiento de cromo, método que está siendo comúnmente implantado en las últimas décadas. Se trata de conseguir, con una menor oferta de cromo, la misma fijación que con la cantidad empleada tradicionalmente, disminuyendo la cantidad de cromo en el efluente. Para el agotamiento de cromo se propone el empleo de ácido sulfofáltico para lograr una mayor basicidad sin producir floculación. También pueden ser empleados ácidos mono y dicarboxílicos o ácidos orgánicos polibásicos.

Actualmente se está imponiendo la utilización de sales de cromo llamadas autobasificantes; también se emplean sales de cromo 26% de Cr_2O_3 y 33% de basicidad (CONAMA 1999). Es importante señalar que el proceso de alto agotamiento se debe al uso de ácidos dicarboxílicos, los cuales provocan una reticulación que determina un aumento en el tamaño de la molécula de cromo, siendo más astringentes, permitiendo una mejor unión a la fibra. Actúan, además, como enmascarantes (como todos los ácidos orgánicos), de forma que el pH al que se produce la precipitación del hidróxido de cromo aumenta. Existen varias publicaciones que analizan los factores que es necesario considerar para alcanzar un agotamiento elevado de cromo; los requerimientos que apuntan señalan las siguientes condiciones (IPPC 2001; CONAMA 1999):

- Temperatura final 50°C.
- Tiempo de rodaje superior en lo posible a 10 horas.
- Valores de pH por encima de 4, preferiblemente ajustado a 4,5.
- Relación del baño siempre inferior al 80%.

Estas medidas suponen un ahorro en el coste de reactivos, aunque también un coste adicional de un equipo de calefacción interna. En algunos casos con un simple cambio de pH se logran mejoras sustanciales en el grado de agotamiento.

La mayor singularidad que presentan las aguas residuales líquidas de la industria de curtido para su tratamiento es la necesidad de eliminación de sulfuro y cromo. Una vez eliminados estos dos componentes, la metodología a emplear para la depuración del efluente es más bien convencional, no por ello exenta de especificidades en función de factores como el tamaño y volumen de recursos disponibles.

3. HERRAMIENTAS DE GESTIÓN AMBIENTAL: ANALISIS DE CICLO DE VIDA

En el marco de la gestión ambiental se han desarrollado diferentes conceptos que han tenido su origen en disciplinas profesionales específicas y han evolucionado durante años de un modo independiente, con relativamente poca comunicación entre los profesionales de las diferentes disciplinas. De entre los métodos conceptuales actuales, puede destacarse como herramienta de gestión el análisis de ciclo de vida (ACV), cuyo empleo se ha generalizado en los últimos años. El ACV es un proceso objetivo para evaluar las cargas ambientales asociadas a un producto, proceso o actividad, identificando y cuantificando la energía, materias utilizadas y los residuos de todo tipo de vertido al medio; determinando el impacto de este uso de energía y materias y de las descargas al medio; evaluando e implementando prácticas de mejora ambiental. El análisis incluye el ciclo de vida entero del producto, proceso o actividad, desde la extracción y procesado de materias primas hasta la disposición final. Esta metodología permite sistematizar la adquisición y generación de información y objetiviza las decisiones a tomar hacia un desarrollo sostenible, detectando de forma eficaz las oportunidades de mejora de todo el sistema, no limitándose únicamente a la empresa estudiada en cuestión, sino ampliando el análisis a proveedores, distribuidores y usuarios.

Diversos productos relacionados con la industria del cuero han sido analizados en trabajos previos bajo la perspectiva de ACV. (Milà et al. 2002). El proceso de curtido se presenta en una primera aproximación como la etapa más problemática, principalmente debido a los impactos relacionados con el vertido de las aguas residuales, pero es necesaria la realización de un análisis en mayor profundidad para mejorar la cuantificación de los impactos. En el presente capítulo se utiliza el ACV para la cuantificación y la evaluación de las cargas ambientales asociadas al proceso de curtido.

3.1. Definición de Objetivos

El ACV de una industria de curtido chilena se realizó bajo la perspectiva *cradle to gate*, es decir, desde la cuna o extracción de materias primas hasta su salida por la

puerta de la industria. Los principales objetivos planteados son la cuantificación de los impactos del proceso del curtido y la optimización del proceso mediante una metodología multicriterio.

3.2. La Unidad Funcional

La unidad funcional proporciona una referencia clara de la asignación de entradas y salidas del proceso al sistema considerado (ISO 2000). Permite, de este modo, cuantificar la función del sistema. La planta de curtido analizada tiene una capacidad de procesamiento anual de 330 toneladas de piel húmeda salada (tphs) (Konrad et al. 2002). La unidad funcional seleccionada fue la entrada al proceso de 1 tphs.

3.3. Los Límites del Sistema

Este término se define como la interfase entre el sistema del producto y el medio ambiente u otros sistemas (ISO 2000). El proceso de curtido analizado comprende todas las etapas que conforman el procesamiento de la piel, húmeda y salada, hasta el estado denominado wet blue, previo a la realización de las operaciones finales de secado y terminaciones. Los tres subsistemas del proceso considerados se corresponden con las etapas de Ribera, Curtido y Recurtido. Las cargas ambientales correspondientes a los procesos de fabricación de los productos químicos consumidos en el proceso se han asignado directamente a las etapas en las que son añadidos y no constituyen un subsistema aparte. Con respecto a la energía, el consumo eléctrico de cada etapa se incluye dentro de su inventario, asociándole las consiguientes emisiones generadas por la producción eléctrica. La energía calorífica de la planta, obtenida a partir de un horno de leña, constituye el cuarto subsistema de análisis.

3.4. Los Requisitos de Calidad de los Datos

Los datos relacionados con las entradas y salidas del proceso se obtuvieron mediante una campaña exhaustiva de muestreo en planta que se presenta con más detalle en capítulos precedentes. Los datos de producción de los productos químicos empleados fueron inventariados a partir de fuentes bibliográficas: los datos correspondientes a la sal de cromo y cloruro de sodio se tomaron de Milà et al. (2002); la producción de hidróxido sódico, cal y ácido sulfúrico y los datos de emisiones del horno de leña de Pré Consultans Database (BUWAL132 1990; BUWAL250 1996; PWMI report 1994a; b).

La definición del perfil de producción eléctrica es de crucial importancia, puesto que condiciona las cargas ambientales de todas las etapas del proceso que consumen energía. El perfil de generación eléctrica considerado fue el perfil eléctrico de Chile. La asignación de las cargas ambientales asociadas a las diferentes fuentes de electricidad se realizó a partir de la base de datos BUWAL 250 (1996).

3.5. Inventario del proceso

El análisis de inventario es fundamentalmente un balance de materia y energía del sistema. Los flujos materiales y energéticos deben ser flujos unitarios, es decir, deben proceder o ser descargados a la naturaleza. En caso contrario, es necesario especificar que su origen o destino es la tecnosfera. Los datos de inventario de los subsistemas de Ribera, Curtido y Recurtido fueron recogidos en la campaña de muestreo citada. El inventario correspondiente al subsistema horno de leña fue tomado directamente de la base de datos de Pré Consultans.

3.6. Evaluación de los impactos

La evaluación de impacto es un proceso técnico, cualitativo y/o cuantitativo para la caracterización y el análisis de las cargas ambientales identificadas en el inventario (Consoli 1993). En los últimos años la atención se ha centrado en los métodos de evaluación de impacto que contemplan la modelización del daño (Erlandsson and Lindfords 2003; Goedkoop et al. 1998; Hertwich and Hammitt 2001; Seppälä and Hämäläinen 2001). La modelización del daño permite no sólo la caracterización (potenciales impactos de las categorías estudiadas, como por ejemplo el cambio climático), sino que analiza el daño producido sobre el entorno considerado (Itsubo 2002). El presente estudio se ha realizado conforme a la metodología de Eco-indicator 99, que representa el estado del arte en ACV (Goedkoop and Spriensma 2000). Las fases de las que consta la evaluación son las siguientes:

Clasificación

La clasificación es la asignación de los datos de inventario a categorías que representan los impactos ambientales básicos (ISO 2000). Se consideran tres condiciones relacionadas con el hombre y la naturaleza:

- Salud Humana (SH): Las categorías asociadas son Carcinógenos (C), Orgánicos Respirables (OR), Inorgánicos Respirables (IR), Cambio Climático (CC), Disminución de la Capa de Ozono (DCO) y Radiación (R).
- Calidad del Ecosistema (CE): Las categorías relacionadas son Ecotoxicidad (E), Acidificación/Eutrofización (A/E) y Uso de la Tierra (UT).
- Recursos (R): La conservación de los recursos se analiza sobre la base de las categorías de Minerales (M) y Combustibles Fósiles (CF).

Caracterización

La caracterización proporciona las directrices para la modelización y estimación de un indicador ambiental para cada una de las categorías contempladas. El daño a la salud humana se expresa en Disability Life Years (DALY), es decir, con relación a los años de vida que un ser humano se vería afectado. El daño a la calidad del ecosistema se expresa como Potentially Disappeared Fraction (PDF) y Potentially

Affected Fraction (PAF) o fracción de especies que potencialmente desaparecerán o se verán afectadas, respectivamente, como consecuencia del impacto ambiental experimentado. Estos valores son posteriormente multiplicados por el área de impacto y el período temporal para obtener finalmente el daño. El daño a los recursos se obtiene a partir de modelos geoestadísticos que relacionan disponibilidad y concentración y se expresa como la energía extra que será necesaria para su futura extracción.

Los resultados obtenidos en la caracterización y análisis del daño para el sistema de estudio se muestran en la Tabla 1. Los subsistemas de Curtido y Recurtido presentan una elevada contribución a las categorías de Carcinógenos y Ecotoxicidad ($2,26 \cdot 10^{-7}$ y $2,85 \cdot 10^{-7}$ DALY; 7,3 y 2,59 PAF·m²yr, respectivamente). La mayor contribución a la categoría de Orgánicos Respirables procede del subsistema de calefacción de agua ($8,59 \cdot 10^{-10}$ DALY). Las categorías de Inorgánicos Respirables y Cambio Climático están asociadas al consumo de energía; los subsistemas de Ribera y Curtido, que requieren un mayor consumo energético, registran valores más elevados que el subsistema de Recurtido. Sin embargo, las emisiones del horno de leña hacen que este sistema suponga una contribución a la categoría de Cambio Climático superior a la de los tres subsistemas definidos en el proceso ($0,836 \cdot 10^{-7}$). Con respecto a la Acidificación/Eutrofización, la emisión de amonio procedente de la etapa de desescalado (subsistema de Curtido) constituye el aspecto más significativo ($30,1 \cdot 10^{-3}$ PDF·m²yr). Las categorías de Radiación y Deterioro de la Capa de Ozono no presentan valores que deban ser considerados como indicativos de impacto. Las categorías de Minerales y Combustibles Fósiles muestran en el subsistema de Curtido su mayor contribución ($1,37 \cdot 10^{-4}$ y 0,215 MJ, respectivamente) y la categoría de Uso de la Tierra está predominantemente afectada por las emisiones atmosféricas del horno de leña ($1,16 \cdot 10^{-3}$ PDF·m²yr).

Considerando el análisis del daño como cómputo global de las contribuciones individuales de las diversas categorías, se observa que todos los daños contemplados están mayoritariamente provocados por el subsistema de Curtido. En términos de valor absoluto, una contribución a determinada categoría de impacto puede parecer muy significativa; sin embargo, es posible que al considerar el impacto global del proceso esta contribución resulte despreciable. La normalización y ponderación de las categorías permite establecer comparaciones entre ellas y emitir un análisis en mayor profundidad (Rivela et al. 2004).

Tabla 1: Caracterización y Análisis del Daño / Eco-indicator 99.

Caracterización						
Categoría	Unidad	Ribera	Curtido	Rec/Teñido	Horno Leña	de Total
C	DALY·10 ⁷	0,182	2,26	2,85	0,0447	5,33
OR	DALY·10 ¹⁰	0,952	3,69	0,0345	8,59	13,3
IR	DALY·10 ⁷	1,73	2,38	0,0773	1,78	5,97
CC	DALY·10 ⁷	0,284	0,367	0,035	0,836	1,52
R	DALY·10 ¹¹	1,22	5,1	-	-	6,31
DCO	DALY·10 ¹¹	1,44	1,34	0,0281	0,555	3,36
E	PAF·m ² ·yr	0,0189	7,3	2,59	0,00346	9,91
A/ E	PDF·m ² ·yr·10 ³	3,99	30,1	0,256	5,37	39,7
UT	PDF·m ² ·yr·10 ³	0,231	0,659	-	1,16	2,05
M	MJ surplus·10 ⁴	0,516	1,37	-	0,634	2,52
CF	MJ surplus·10 ¹	0,815	2,15	0,142	0,739	3,85
Análisis del Daño						
SH	DALY·10 ⁷	2,2	5,01	2,96	2,67	12,8
CE	PDF·m ² ·yr·10	0,0611	7,6	2,59	0,0688	10,3
R	MJ surplus·10	0,815	2,16	0,142	0,74	3,85

Normalización

La normalización es la etapa de cálculo de la magnitud relativa de los indicadores. El propósito de adimensionalizar los indicadores es visualizar su importancia, para posteriormente establecer comparaciones entre las diferentes categorías.

Evaluación

La evaluación o valoración es la etapa de ponderación de las contribuciones de las diferentes categorías de impacto. Una vez ponderadas, las categorías pueden ser agrupadas para llegar a un índice ambiental que representa el comportamiento del

sistema. En la metodología empleada se ha considerado de similar importancia la salud humana y la calidad del ecosistema. Los recursos han sido ponderados de modo que se le concediese la mitad de gravedad.

Los resultados de la evaluación del daño se presentan resumidos en la Tabla 2. El daño a la Calidad del Ecosistema (CE) es el de mayor relevancia, constituyendo el 73% del impacto global cuantificado. Se observa que el daño a los Recursos (R) representa tan sólo un 9,2% del impacto.

Tabla 2: Evaluación del Análisis de Daño / Eco-indicator 99.

Daño (*)	Ribera	Curtido	Rec/Teñido	Horno de Leña	Total
SH	4,27	9,73	5,74	5,17	24,9
CE	0,596	74,1	25,3	0,671	101
R	2,74	7,24	0,476	2,49	12,9
Total	7,6	91,1	31,5	8,33	139

(*) Todos los valores están multiplicados por 10^3

Las etapas de normalización y ponderación permiten calcular la contribución de cada una de las sustancias involucradas en el proceso. Esta especificación por sustancia posibilita la detección de los comúnmente denominados *hot spots* del proceso (Tabla 3). El contenido en cromo del agua residual procedente de los subsistemas de Curtido y Recurtido confiere un relevante impacto toxicológico, por lo que la contribución del cromo al impacto total del sistema es el factor más significativo (69,4%). Por otra parte, el Cr^{+6} detectado en estas aguas, de carácter carcinogénico, contribuye en un 6,76% al impacto global. Las emisiones de amoníaco de la etapa de desescalado son otro punto a considerar a la hora de plantear la estrategia de prevención y minimización del impacto ambiental del proceso. Otros contaminantes, ligados al consumo de energía (emisiones generadas en la producción eléctrica), suponen en su total menos del 15% del impacto provocado por el proceso.

A la luz de los resultados obtenidos, el control y reducción de las emisiones de cromo y amoníaco son los puntos críticos a considerar para la propuesta de acciones que mejoren el comportamiento ambiental del proceso.

Tabla 3: Principales contaminantes y su contribución (%) al impacto total.

	Ribera	Curtido	Rec/Teñido	Horno de Leña	Total
Cr	-	51,20	18,20	-	69,4
Cr⁺⁶	-	2,84	3,92	-	6,76
NH₃	-	3,86	-	-	3,86
SOx	2,0	0,45	0,04	-	2,49
CO₂	0,39	0,48	0,04	1,11	2,02
Carbón	0,84	1,12	0,21	0,22	2,39
Gas Natural	0,63	3,73	0,13	0,11	4,60
Crudo	0,35	0,30	0,008	1,33	1,99
Total	4,21	63,98	22,55	2,77	93,51

4. ANÁLISIS TÉCNICO, ECONÓMICO, AMBIENTAL Y SOCIAL PARA LA TOMA DE DECISIONES

Los criterios ecológicos pueden promover el empleo de tecnologías más limpias, la reducción de emisiones y la optimización del aprovechamiento de los recursos. En este sentido, las herramientas de gestión ambiental tienen como objetivo servir de instrumento para evaluar las cargas ambientales e identificar aquellos factores susceptibles de mejora. Sin embargo, a la hora de abordar la toma de decisiones en el marco de la filosofía de desarrollo sostenible, es necesario desarrollar criterios que contemplen, además de la variable ambiental, el coste asociado y las condiciones socioeconómicas del entorno (COST Action 530 2002). El objetivo de esta sección es el desarrollo de una perspectiva multicriterio para la optimización del proceso. Una vez caracterizado el proceso y evaluadas las cargas ambientales del mismo, las acciones propuestas serán analizadas contemplando las variables técnica, ambiental, económica y social.

4.1. Análisis de Mejoras

El planteamiento del análisis para las propuestas de acciones de mejora se muestra en la Figura 3. En el estudio se examina, para cada una de las posibles opciones de mejora ambiental, su viabilidad técnica y económica. Es importante señalar que en el proceso de curtido la materia prima (la piel) representa aproximadamente el 50% en la distribución de costes del proceso. Este elevado coste infiere un riesgo a la experimentación con nuevas tecnologías y supone una barrera a la inversión, especialmente para los curtidores tradicionales que compiten en el mercado en base a la calidad de su producto. Por otra parte, es necesario considerar que no todas las

medidas formuladas en el marco de una deseable producción más limpia son asumibles en la escala macroeconómica de la pequeña-mediana empresa.

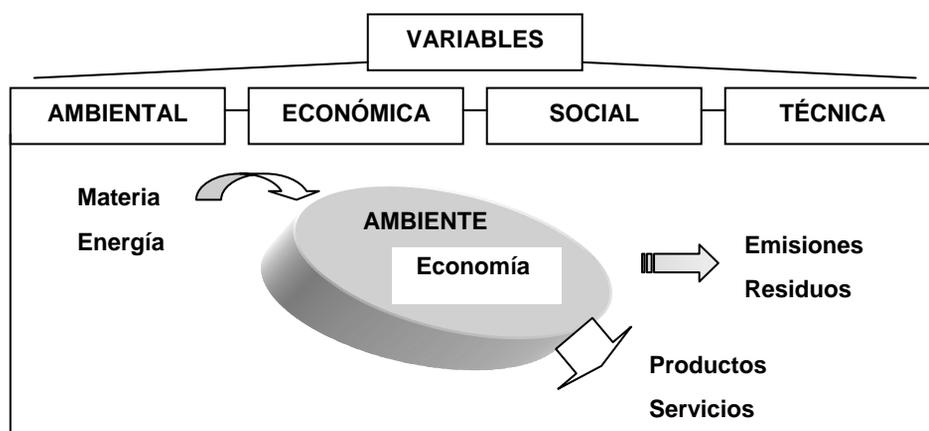


Figura 3: Esquema del análisis planteado.

Se analizaron numerosas acciones de prevención de la contaminación, desde buenas prácticas de operación hasta cambios sofisticados en la tecnología del proceso, siempre sobre la base de los resultados de implantaciones ya existentes o previos trabajos en investigación. Una vez identificadas y caracterizadas las cargas ambientales del proceso, se plantean las siguientes acciones de mejora:

- *Acción A1: Optimización de las condiciones de operación de la etapa de curtido al cromo.*

El agente curtiente convencionalmente empleado es el Cr^{+3} , soluble en agua en forma de sulfato de cromo. A pesar de que esta sal tiene un efecto tóxico agudo para las especies acuáticas, una vez que el Cr^{+3} ha sido absorbido por las pieles durante el proceso de curtido, permanece sustancialmente fijado en la matriz de la piel. En estas condiciones no se detecta lixiviación ni toxicidad aparente. El curtido clásico, realizado en baños con un considerable volumen de agua, se caracteriza por un bajo agotamiento: aproximadamente el 30-50% del cromo adicionado se descarga en el agua residual. Los datos obtenidos del balance de materia en la planta de estudio indican un agotamiento de cromo de 35%. Este valor puede ser elevado hasta el 90% de aprovechamiento de Cr alterando los parámetros de operación del sistema (CONAMA 1999; Frendrup 1999; Pearson et al. 1999): aumento de la temperatura hasta 50° C, ajuste de pH a 4,5 y control del volumen del baño.

- *Acción A2: Optimización de las condiciones de operación de la etapa de curtido al cromo (acción A1) y auditoría de la adición de cal y sulfato de amonio.*

En la etapa de pelambre se añade un considerable exceso de cal para obtener una disolución saturada, puesto que sólo la cal disuelta es activa. La cal residual se

elimina en la etapa de desencalado empleando NH_4SO_4 . El uso de sales de amonio como agentes descalcificantes provoca la reacción del amonio con el licor alcalino, con la consiguiente formación de gas que se escapa a la atmósfera. Si se controla y audita la adición de cal y amonio, se consigue un ahorro en el coste de los productos necesarios y se evita la formación de gas (IPPC 2001; CONAMA 1999).

- *Acción B1: Utilización de agente curtiende de alto agotamiento.*

Se propone la sustitución en la etapa de curtido de la sal de cromo por una combinación de alutan (un compuesto basado en aluminio, con un 12% de Al_2O_3) y sulfato de cromo autobasificante (CLRI, 2003). Con esta acción, el rendimiento en la absorción de cromo llega a alcanzar valores superiores al 90% y la solución gastada puede ser reutilizada para el piclado del batch siguiente (Raghava et al. 2003).

- *Acción B2: Utilización de agente curtiende de alto agotamiento (acción B1) y auditoría de la adición de cal y sulfato de amonio.*

4.2. Evaluación del Impacto Ambiental de las Acciones

La evaluación de los efectos ambientales asociados a las propuestas descritas permite detectar las posibilidades de mejora. En términos de daño a la Salud Humana, las principales detectadas en la evaluación del proceso fueron las categorías de Carcinogénicos y Inorgánicos Respirables. La acción A1 reduce considerablemente el valor correspondiente a la categoría de Carcinógenos (la minimización de la descarga de cromo en el agua residual hace que disminuyan los efectos toxicidad producidos por la etapa de Curtido). Sin embargo, esta acción no se traduce en ninguna mejora con respecto a la categoría de Inorgánicos Respirables. La acción B1 produce un efecto de reducción similar a la propuesta A1, mejorando ligeramente los resultados obtenidos por ésta con respecto a la categoría de Carcinógenos y permaneciendo igualmente inalterada la categoría de Inorgánicos Respirables. La emisión de amoníaco en la etapa de desencalado había sido identificada como uno de los factores relevantes con relación a la categoría de Inorgánicos Respirables. Este efecto se comprueba observando la reducción que producen en esta categoría las acciones A2 y B2.

Con respecto a la Calidad del Ecosistema, dos categorías fueron estudiadas en mayor profundidad, puesto que constituyen la práctica totalidad del daño producido por el sistema: Ecotoxicidad y Acidificación/Eutrofización. Contemplando la categoría de Ecotoxicidad, se observa que la reducción de cromo que se alcanza con todas las acciones propuestas se traduce en una gran mejora del comportamiento ambiental. Las acciones A2 y B2, al evitar la emisión de amoníaco, muestran al mismo tiempo un efecto de reducción eficaz del impacto de la categoría de Acidificación/Eutrofización.

4.3. Tratamiento de las Aguas Residuales

La gestión y tratamiento de aguas residuales y de residuos sólidos no constituyen una práctica generalizada en muchos países en vías en desarrollo. La instalación evaluada en este estudio es un ejemplo de esta deficiencia. Las acciones propuestas reducen eficazmente el impacto ambiental del proceso; sin embargo, la normativa relativa a la descarga de aguas residuales debe ser respetada y su cumplimiento se hace necesario para permitir que la planta continúe en operación. Con el objetivo de evaluar el impacto asociado al sistema de tratamiento, se inventarió y analizó una planta de curtidos española, situada en la Comunidad Autónoma de Galicia, cuyos efluentes presentan características muy similares a los de la planta chilena.

En la Figura 4 se muestra el diagrama de flujo de la propuesta de planta de tratamiento.

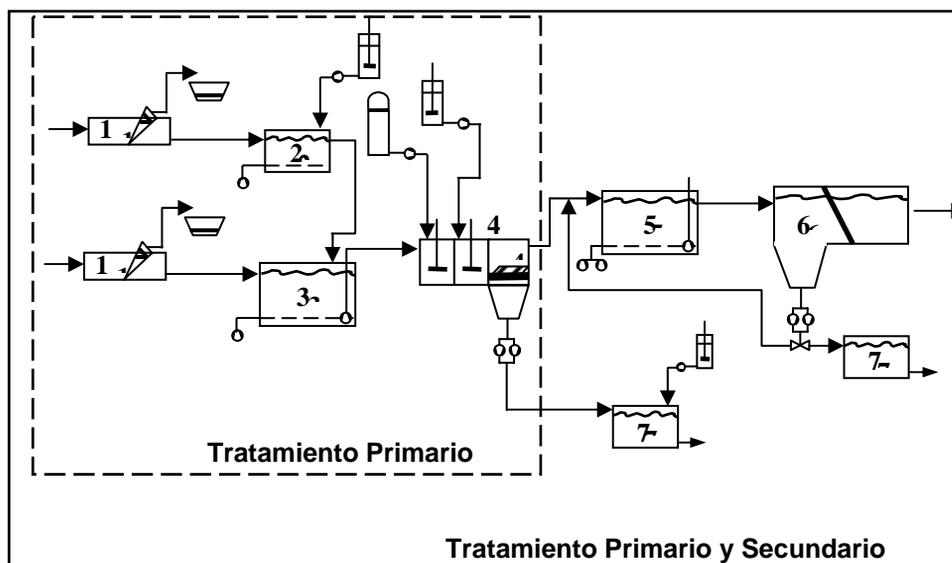


Figura 4: Diagrama de flujo de la planta de tratamiento propuesta.

Las corrientes de agua residual procedentes de la etapa de pelambre son segregadas y conducidas a través de un sistema de rejas (1), como pretratamiento para la eliminación de los sólidos gruesos. El contenido en sulfuro se reduce mediante aireación (2) en presencia de un catalizador (sal de manganeso). El resto de las corrientes, después del pretratamiento son descargadas directamente al tanque de homogenización (3). La homogenización permite la mezcla y neutralización de las aguas y funciona como un reactor biológico sin recirculación en el que se inicia la degradación de la materia orgánica (Ates et al. 1997). Este argumento se confirma con los datos obtenidos en la planta de tratamiento analizada. El pretratamiento permite eliminar el 85% de los sólidos suspendidos (SS), reduciendo además la DQO

y el contenido en cromo del agua residual. La sedimentación-coagulación con FeCl_3 y un polielectrolito catiónico genera un efluente con una DQO en torno a 1.000 mg/L y prácticamente sin sólidos ni cromo (4). El sistema de lodos activos (5 y 6) puede reducir la DBO_5 entre 84-92% con un tiempo hidráulico de retención de 6 horas y una edad de lodo de 3-10 días, dependiendo de la temperatura de operación (Ram et al., 1999). Se considera también la instalación de espesadores de lodos (7) para la reducción del volumen total de lodo generado.

Se consideraron dos escenarios para la evaluación de los costes y del comportamiento ambiental (Figura 4):

Escenario 1: Eliminación de sólidos mediante un sistema de rejillas, oxidación de sulfuro, homogenización y sedimentación química (identificado en la Figura 4 como tratamiento primario).

Escenario 2: Sistema de tratamiento primario seguido de tratamiento biológico.

El consumo de productos químicos, el consumo eléctrico y las emisiones a la tecnosfera se obtuvieron del análisis de una planta en Galicia (España). Las concentraciones de efluente asociadas a las descargas totales en el caso del tratamiento primario exceden los requisitos legales europeos y chilenos con respecto a varios de los parámetros (por ejemplo, DQO). El efluente del reactor biológico (escenario de tratamientos primario y secundario), sin embargo, sí cumple los requisitos de la normativa vigente. Es importante señalar que el consumo eléctrico del tratamiento biológico supone la mayor demanda dentro del sistema (53 kWh).

4.4. Análisis económico

Un proceso de curtido sostenible, además de contemplar la variable ambiental, debe ser definido como socialmente aceptable y ser económicamente viable. Puesto que el ACV solamente incluye aspectos ambientales, necesita ser complementado con la evaluación de los costes que supondría la implementación de las propuestas de mejora (Lundin and Morrison 2002).

El análisis de costes de las acciones propuestas fue restringido en este estudio a los costes internos directos. Los costes directos incluyen la inversión necesaria para la construcción de la planta y la compra de equipos, así como los gastos de operación (mano de obra, mantenimiento, reparaciones, etc.). Costes externos, como el coste que supondría el cambio de uso de suelo para la disposición de los residuos en vertedero (uno de los posibles destinos finales), no fueron incluidos. Se calculó el coste o ahorro (valor de coste negativo) anual en la economía del proceso, el coste asociado al procesamiento de cada tonelada de piel bruta salada (€/tphs) y, finalmente, la variación de coste que correspondería a cada litro de agua residual generada (€/m³).

4.5. Economía vs. impacto ambiental

La relación entre el efecto ambiental de las diferentes acciones propuestas y los costes que éstas suponen se muestra gráficamente en la Figura 5, a partir de la que se deducen interesantes conclusiones para la toma de decisiones (Rivela et al. 2004).

Todas las acciones que se plantearon en el marco de una deseable producción más limpia (acciones A1, A2, B1 y B2) suponen un ahorro en el coste del proceso. La inversión en inmovilizado no representa una cuota de amortización significativa y el consumo energético de las medidas consideradas es irrelevante. La implementación tecnológica reduce el consumo de químicos y mejora la economía del proceso, tanto en las acciones de optimización de las condiciones de operación del proceso de curtido convencional (acciones A1 y A2), como en el proceso de curtido avanzado (acciones B1 y B2). El impacto ambiental global se reduce eficazmente por las acciones hasta valores que suponen un rango de 44-50% del impacto ambiental del actual proceso. Las acciones se traducen en un ahorro que va desde 8,63€ (acción A2) hasta 22,5€ en el procesamiento de una tonelada de piel salada. Los escenarios de tratamiento de aguas residuales, una vez que la acción A2 ha sido implementada en el proceso, fueron también evaluados. La valoración indica que el impacto ambiental global de la acción D (tratamientos primario y secundario) ofrece unos resultados similares a los obtenidos con la acción C (tratamiento primario). A pesar del hecho de que no se consigue ninguna mejora ambiental con la aplicación del tratamiento biológico, su implementación implica un incremento considerable de costes.

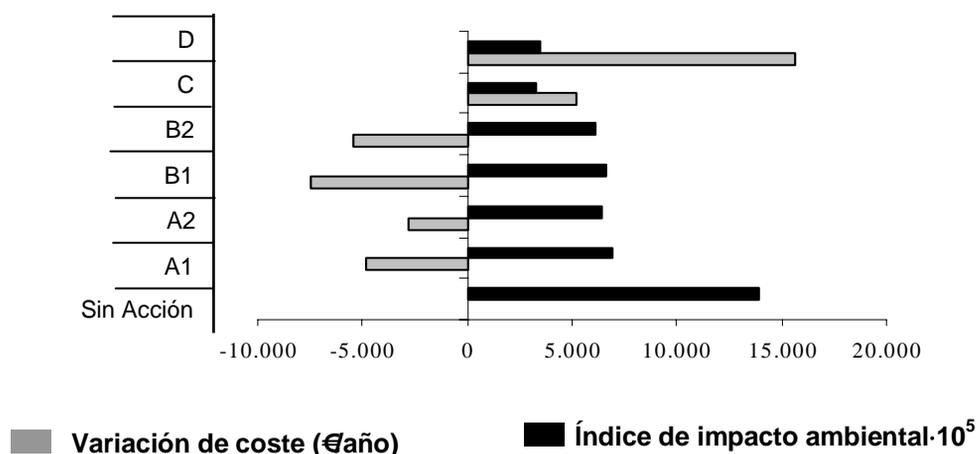


Figura 5: Impacto ambiental vs. Impacto económico. A1: Optimización de las condiciones de operación en el curtido. A2: Acción A1 y auditoría de cal y sulfato de amonio; B1: Agente curtiente de alto agotamiento; B2: Acción B1 y auditoría de cal y

sulfato de amonio; C: Acción B2 y tratamiento primario; D: Acción B2 y tratamientos primario y secundario.

4.6. Responsabilidad social corporativa

En el actual entorno económico globalizado, la incidencia de los aspectos sociales en la empresa es un aspecto notable. Debido al progreso del pluralismo y a la expansión de los medios de comunicación, los consumidores exigen cada vez más a las empresas que respondan de los efectos sociales y ambientales de sus actividades. El mantenimiento o la afirmación de una buena imagen ante los consumidores se está convirtiendo en un elemento de competitividad cada vez más importante en los sectores de bienes de consumo, sobre todo si las empresas interesadas están globalizadas y recurren a subcontratos en países con distintos niveles de desarrollo.

Las industrias textil, vestido y calzado (TVC), debido a su carácter globalizado, a que recurren frecuentemente a la subcontratación, principalmente con los países en desarrollo, y a que emplean mucha mano de obra, se encuentran entre las más expuestas a las presiones de la sociedad civil. Además, los productos de las TVC están muy personalizados, lo que hace que los consumidores presten especial atención a las condiciones en las que se elaboran. Por consiguiente, no es de extrañar que últimamente haya habido en estas industrias una proliferación de iniciativas voluntarias como resultado de las cuales este grupo de industrias se sitúa ahora entre las más adelantadas y las más expuestas a las críticas en materia de responsabilidad social. En las industrias químicas y petroleras, lo que más moviliza a la opinión pública son los daños al medio ambiente, pero en las industrias TVC lo que más interesa a la sociedad civil son las condiciones en las que los trabajadores fabrican los productos. A continuación se exponen brevemente los aspectos fundamentales relacionados con la salud y la seguridad ocupacional que deben ser considerados en la actividad industrial del proceso de curtido.

Medidas Preventivas. Estudio de Seguridad e Higiene

En el interior de las plantas de curtido existen riesgos denominados riesgos tradicionales, siendo los más comunes los asociados al uso de equipos, algunas operaciones y actividades anexas. El control de riesgos debe iniciarse con la protección adecuada de los trabajadores y la prevención de las operaciones más delicadas. Se considera también la señalización de zonas peligrosas mediante códigos de señales y colores en equipos, estructuras (escaleras, pasamanos, puentes grúa) y en el suelo para la conducción segura de maquinaria o equipos. Especial atención merece la bodega de productos químicos, donde se pesan y manejan estos productos. Para el uso adecuado de máquinas y equipos deben diseñarse procedimientos rutinarios, en el caso de que éstos no existan.

La protección de los trabajadores debe estar siempre presente, dado el grado de peligrosidad de algunas actividades. En el momento de ejecución de estas tareas, los

trabajadores deberían disponer, como mínimo, de zapatos de seguridad, gafas protectoras, protectores auditivos, máscara protectora de gases y particulados, guantes y vestimenta de trabajo.

Los planes de control y prevención deben incentivar "buenas prácticas" en el interior de la empresa. Una adecuada estrategia de información y comunicación acerca de la importancia del concepto seguridad debe estar siempre presente en una empresa.

Toxicología en relación a los seres humanos

Las sustancias dañinas o tóxicas y las condiciones físicas no usuales constituyen lo que se denomina agentes ambientales, cuya presencia en los lugares de trabajo es el principal causante potencial de las enfermedades profesionales. La subsistencia de la persona exige el mantenimiento de un equilibrio, dentro de ciertos márgenes, con el ambiente. Cualquier alteración de este equilibrio trae como consecuencia un desajuste o trastorno en el cuerpo, que puede ser general, local, o pasar inadvertido, según sea su magnitud. El trabajador está expuesto a ciertos riesgos cuando se encuentra inmerso en alguna actividad productiva. En particular, dentro del sector de curtido, estos riesgos están principalmente asociados al manejo de los insumos químicos empleados dentro del proceso de producción y a la inadecuada disposición de residuos. Al tratar la piel de animales, los obreros corren el riesgo de contraer varias enfermedades. La manipulación del cuero puede contagiarlos de Muermo (enfermedad del caballo transmisible al hombre) y de Carbunco o fístula maligna. El polvillo del cuero pulido puede provocar tos, disnea, ántrax, dermatitis severa con ampollas en los labios y presenta además efectos cancerígenos. En el agua de curtido existen sustancias como el ácido sulfúrico, bicarbonato y cloruro de sodio, sulfato crómico, etc., que pueden ocasionar irritaciones oculares, dérmicas y del tracto respiratorio. El agua de recurtido tiene aceites de anilina, anilinas ácidas, bicarbonato de sodio, formiato de calcio, etc., que pueden producir trastornos respiratorios, como disnea y cianosis, y trastornos neurológicos, como cefalea, vértigo, entumecimiento o nerviosismo. La exposición por largo tiempo a alguna de estas sustancias puede desarrollar cáncer. El agua de desencalado contiene bisulfito de sodio y cloruro amónico, altamente corrosivos, pudiendo producir eritema o exfoliación alérgica en la piel y mucosas. El cromo, en sus diversos estados de valencia, es un elemento peligroso para el ser humano. Cuando es inhalado, puede ocasionar la aparición de tumores pulmonares e induce a la hipersensibilización de la piel. Grandes dosis de cromatos tienen efectos corrosivos en el tracto intestinal y pueden causar la inflamación de los riñones.

Existen niveles de tolerancia por parte del organismo humano para las distintas sustancias tóxicas que puedan encontrarse en el ambiente de trabajo. Es necesario poner especial atención en el manejo de residuos que contienen sulfuros, potenciales formadores de gas sulfhídrico; en numerosas ocasiones se han presentado desmayos y accidentes fatales durante la limpieza de canaletas y tanques recolectores de efluentes.

5. CONCLUSIONES

La industria de curtido ha sido tradicionalmente contemplada como una actividad netamente contaminante. Los requisitos de tratamiento de los residuos generados son elevados y hacen del cumplimiento de los estándares de vertido una tarea difícil, especialmente para la pequeña y mediana industria. La aplicación de una estrategia de producción más limpia se plantea como una posible solución a esta problemática. La aplicación de los principios de producción limpia mejora la eficiencia del proceso y ofrece un incentivo económico asociado a la gestión ambiental, posibilitando el desarrollo de la actividad en un marco de mayor sostenibilidad.

Las consecuencias ambientales del proceso de curtido se evaluaron mediante la metodología de Análisis de Ciclo de Vida (ACV), relacionándolas con el coste ligado a las diferentes acciones de mejora. Los resultados de la caracterización ambiental fijan las estrategias de mejora prioritarias en el control y la minimización de las emisiones de cromo y amonio. La relación entre impacto ambiental y costes asociados a las acciones propuestas (procedimientos en planta y tratamiento de las aguas residuales) proporciona una interesante perspectiva para la toma de decisiones. Todas las acciones dirigidas al proceso (A1, A2, B1 y B2) se traducen en un ahorro en los costes de producción (8,63-22,5€). La implementación tecnológica reduce el consumo de productos químicos y mejora la economía del proceso, tanto en las acciones de optimización del proceso convencional (A1 y A2), como en las propuestas de un curtido avanzado (B1 y B2). El impacto ambiental del proceso se reduce hasta el 44-50% del actual impacto. Se evaluó el tratamiento del agua residual del proceso, una vez implementada la acción B2. La ponderación de los impactos muestra que el impacto ambiental total del sistema con la acción D (tratamiento primario y secundario) es similar al obtenido cuando solamente se considera el tratamiento primario (acción C). A pesar del hecho de que no se alcanza ninguna mejora ambiental, su implementación lleva asociado un importante incremento en el coste del proceso.

Las acciones propuestas, de simple implementación con una mínima inversión, proporcionan no sólo una considerable reducción del impacto ambiental, sino que suponen igualmente un ahorro en los costes de operación, lo que hace mucho más factible su ejecución. La adopción de las medidas que se plantean en el presente trabajo permitiría a la industria de curtidos lograr una mejora de su imagen ante la comunidad, reduciendo el impacto ambiental del proceso y cumpliendo con la normativa ambiental, es decir, retomando el desarrollo de la actividad de forma ambientalmente sustentable.

REFERENCIAS

- Ates E, Orthon D, Tünay, O (1997) Characterization of tannery wastewaters for pretreatment selected case studies. *Water Sci Technol* 36: 217-223
- BUWAL 250 (1996) Ökoinventare für Verpackungen, Schriftenreihe Umwelt 250, Bern.
- BUWAL 132 (1990) Oekobilanz von Packstoffen, Stand 1990, BUWAL 3003 Bern, Schriftenreihe Umwelt Nr.132.
- CLRI. (2003) M/s Balmer & Lawrie Co., India as Balsyn AL.
- CONAMA (1999) Guía para el Control y Prevención de la Contaminación Industrial: Curtiembre. Comisión Nacional del Medio Ambiente. Santiago de Chile, Chile
- Consoli, F (1993) Guidelines for Life Cycle Assessment: A code of practice. SETAC, Sesimbra, Portugal
- COST Action 530 (2002) Cost- European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research. Sustainable Materials Technology - Life Cycle Inventories for Environmentally Conscious Manufacturing Processes Accesible en: <<http://www.empa.ch/deutsch/fachber/abt245/cost530/>>
- Erlandsson M, Lindfords L (2003) On the Possibilities to Apply the Result from an LCA Disclosed to Public. *Int J LCA* 8(2): 65-73
- Frendrup W (1999) Practical Possibilities for Cleaner Production in Leather Processing. Danish Technological Institute
- Goedkoop M, Spriensma R (2000) The eco-indicator 99 -A damage oriented method for life cycle impact assessment. Methodology report. Pré Consultants B.V.
- Goedkoop M, Hofsteletter P, Müller-Wenk R, Spriensma R (1998) The Ecoindicator 98 Explained. *Int J LCA* 3(6): 352-360
- Hertwich EG, Hammitt J (2001) A Decision-Analytic Framework for Impact Assessment. Part 2: Midpoints, Endpoints and Criteria for Method Development. *Int J LCA* 6(5): 265-272
- Konrad C, Lorber KE, Méndez R, López J, Muñoz M, Hidalgo D, Bornhardt C, Torres M, Rivela B (2002) System analysis of material fluxes at tanneries - an International comparison. *J Soc Leath Tech Ch* 86: 18-25
- Konrad C, Bichler B, Moser G (1999) General waste management guidelines for tanneries. Internal Report of University de Concepción (Chile)
- INTEC- Chile (2000) Seminario "Estrategias para mejorar la competitividad del sector de curtiembres en Chile". Santiago de Chile, mayo de 2001

Integrated Pollution Prevention and Control (2001) Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. Institute for Prospective Technological Studies. Technologies for Sustainable Development. European IPPC Bureau

Itsubo N (2002) Impact Assessment based on the Damage of Safeguard Subjects. Indicators and Methodology for Human Health. Workshop Report. *Int J LCA* 7(3): 178

ISO 14.000 Environmental Management (2000) ISO Standards Collection on CD-ROM, Genève

Lundin M, Morrison GM (2002) A life cycle assessment based procedure for development of environmental sustainability indicators for urban water systems. *Urban Water* 4: 145-152

Milà L, Domènech X, Rieradevall J, Fullana P, Puig R (2002) Use of Life Cycle Assessment in the Procedure for the Establishment of Environmental Criteria in the Catalan Eco-label of Leather. *Int J LCA* 7 (1): 39-46

Pearson RP, Maguire MD, Bowden RJ (1999) BLC Information Document -Nº200-Best Available Technologies

PWMI report 5 (1994a) Allocation APME, Ecoprofiles of the European plastics industry, report 5, Co-product allocation in chlorine plants

PWMI report 6 (1994b) PVC APME, Ecoprofiles of the European plastics industry, report 6, Polyvinyl chloride

Raghava J, Chandrababu NK, Muralidharan C, Balachandran UN, Rao PG, Ramasami TJ (2003) Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. *J Clean Prod* 11: 591-599

Ram B, Bajpai PK, Parwana HK (1999) Kinetics of chrome-tannery effluent treatment by activated-sludge system. *Process Biochem* 35: 255-265

Rivela B, Moreira MT, Bomhart C, Méndez, R, Feijoo G (2004) Life cycle assessment as a tool for the environmental improvement of the tannery industry in developing countries. *Environ Sci Technol* 38: 1901-1909

Seppälä J, Hämäläinen RP (2001) On the meaning of the Distance-to-Target Weighting Method and Normalisation in Life Cycle Assessment. *Int J LCA* 6(4): 218-221

UNEP/UNIDO (1991) Audit and waste reduction manual for industrial emissions and wastes. Technical report series,- 7, 15-27

GESTIÓN DE PRODUCTOS Y RESIDUOS PELIGROSOS EN LA INDUSTRIA DE CURTIDOS

Fernando Márquez¹ y Alberto Bezama²

¹Departamento de Ingeniería Química

Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Correo 3, Concepción (Chile)

²Centro de Ciencias Ambientales

EULA-Universidad de Concepción, Casilla 160-C. Concepción (Chile)

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se ha venido registrando un aumento significativo en la generación de residuos industriales, tanto peligrosos como no peligrosos. En una primera instancia, este tipo de residuos se depositaban en los vertederos para desechos domiciliarios, en vertederos clandestinos, vertidos al alcantarillado y/o en aguas superficiales, situación que puso de manifiesto la falta de alternativas para su correcta disposición.

Los procesos industriales generan residuos de naturaleza gaseosa, líquida y sólida que pueden tener características corrosivas, reactivas, inflamables y tóxicas con riesgos potenciales para la salud humana y el medio ambiente. Algunos de los residuos generados en las industrias de curtido pueden estar englobados en estas categorías.

Este tipo de residuos requiere tratamientos especiales que neutralicen su toxicidad o peligrosidad, necesitan una manipulación y un transporte cuidadoso y es necesario que su eliminación o disposición final sea segura en un relleno especialmente acondicionado para tal efecto (Basegio et al., 2006).

La contaminación de cuerpos de aguas, principalmente las aguas subterráneas, causada por la disposición inadecuada de residuos peligrosos hizo que los países industrializados dieran una alta prioridad a su manejo en la década de los 80 (Smith, 1978; U.S. EPA, 1978).

Solamente en los últimos 20-25 años del último siglo se ha reconocido como un problema prioritario el manejo de los residuos peligrosos. Las acciones para controlar estos residuos a menudo se han precipitado por efecto de un algún desastre ambiental, lo que ha llevado a que los países desarrollados, especialmente de la Comunidad Europea, hayan formulado una serie de normas comunitarias y nacionales para regular este tema, que están siendo incorporadas en las legislaciones de otros países en desarrollo, especialmente en Latinoamérica (Chile, Perú, Ecuador, Brasil, etc.).

2. GESTIÓN DE PRODUCTOS Y RESIDUOS PELIGROSOS

A pesar de que la definición de residuos peligrosos excluye los residuos domésticos, puede ser difícil hacer una separación total de residuos industriales y domésticos. Para identificar y cuantificar los riesgos planteados por los residuos peligrosos es necesario establecer una lista de prioridades para tomar acción con los recursos limitados con que se cuentan. Algunos factores que afectan el grado de riesgo son:

- Reactividad (fuego, explosión, lixiviación)
- Efectos biológicos (toxicidad a largo o corto plazo, ecotoxicidad)
- Persistencia (Efecto sobre el medio ambiente, potencial destoxificación, factores múltiples)
- Riesgos indirectos a la salud (patógenos, vectores)
- Cantidades reales y condiciones locales (temperatura, suelo, agua, humedad, luz, sistemas receptores, formas de usos, etc.).

Los residuos peligrosos pueden estar en la forma de sólidos, líquidos o borras. En la mayoría de las definiciones se excluyen los residuos domésticos y los efluentes líquidos. Sin embargo una importante fuente de residuos peligrosos se obtiene del pretratamiento de efluentes líquidos para cumplir con los controles de contaminación de aguas, teniendo como ejemplos las borras con metales pesados del electrotratamiento de metales, o las del tratamiento de efluentes de curtiembres, entre otras.

El grado de peligro de estos residuos varía ampliamente. Una distinción útil es entre aquellos residuos que poseen un riesgo potencialmente alto para la salud humana, y aquellos donde el riesgo es menor, pero las cantidades son mucho mayores. Un ejemplo de la primera categoría incluyen solventes inflamables de bajo punto de inflamación, pesticidas altamente tóxicos o materiales persistentes clorados como los PCB, mientras que en la última categoría se incluyen grandes volúmenes de actividades mineras (relaves) y borras de caliza u otros minerales.

2.1. Conceptos básicos sobre sustancias y residuos peligrosos

En los últimos años se ha puesto especial atención a la definición de “residuos”, “desechos” o “desperdicios” peligrosos. Cada país tiene un método diferente de definir este concepto, así como una diferente lista de compuestos.

Algunas organizaciones internacionales como la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos) y la CEC (Comisión para la Cooperación Ambiental) están tratando de establecer listas cruzadas de residuos peligrosos, como un primer paso para armonizar las definiciones. La mayor preocupación actualmente es implementar un control estricto sobre los movimientos transfronterizos de los residuos peligrosos.

También es importante entender los posibles efectos sobre la salud y el medio ambiente de los residuos y por lo tanto entender claramente las propiedades químicas y físicas de los residuos en general.

Definición de Residuo

Típicamente, el concepto de “residuo” se refiere a algo que no tiene valor o que no puede ser utilizado. Esta definición se complica cuando se trata de definir lo que son propiamente residuos y subproductos; en otras palabras, si un residuo puede ser reciclado o usado de alguna manera, adquiere de inmediato un cierto valor y no se considera un residuo. Lo anterior requiere por lo tanto una definición precisa sobre lo que es reciclable. Existe evidencia de que la relajación en los controles de residuos reciclables puede aumentar el riesgo de daño ambiental como resultado del mal manejo de los residuos reciclables. Como ejemplos de este mal manejo se pueden citar el uso de residuos de aceites contaminados para el control de polvos; el almacenamiento a largo plazo y sin control de materiales que se consideran reciclables; la utilización de residuos metalíferos para construcción de edificios y carreteras o la utilización de residuos como combustibles sustitutos, cuya combustión se efectúa en condiciones no adecuadas.

Por lo tanto definiremos un residuo como un material movable que no tiene un uso directo y que es descargado continuamente. Todos los residuos deben recibir un tratamiento y disposición para proteger el medio ambiente y aumentar la calidad de vida. Los residuos peligrosos son una categoría especial de residuos las cuales debido a su toxicidad, persistencia, movilidad, e inflamabilidad, requieren de una regulación y controles más exigentes comparados con los residuos comunes como los municipales.

Definición de Sustancia Peligrosa

Para estudiar la problemática de los Residuos Peligrosos, es necesario por lo tanto entender que gran parte de ellos provienen de actividades en que se utilizan sustancias peligrosas. Entonces, la pregunta que debemos responder es: ¿Qué es una Sustancia Peligrosa?

Una sustancia peligrosa es aquella, que por su naturaleza, produce o puede producir daños momentáneos o permanentes a la salud humana, animal o vegetal a los bienes y/o al medio ambiente”. Fuente: Chile: NCh 382. Of04 Sustancias peligrosas – Clasificación general

En la Tabla 1 se indica la definición de las nueve clases de sustancias Peligrosas de acuerdo a las Naciones Unidas, que es la más utilizada internacionalmente.

Tabla 1: Clasificación Internacional de Sustancias Peligrosas

Categoría	Clasificación y descripción
Clase 1	Sustancia Explosiva: Puede ser sólida o líquida (o mezclas de sustancias) que de manera espontánea, por reacción química, puede producir gases a una temperatura, una presión y una velocidad tales que cause daño en los alrededores. En esta definición entran también las sustancias pirotécnicas aún cuando no produzcan gases
Clase 2	Gases: Toda sustancia que a 50 °C tenga una presión de vapor superior a 300 kPa, o que sea totalmente gaseosa a 20 °C, a una presión de referencia de 101,3 kPa.
Clase 3	Líquidos Inflamables: Son líquidos inflamables los líquidos, mezclas de líquidos o líquidos que contienen sustancias sólidas en solución o suspensión (pinturas, barnices, lacas, etc.) que desprenden vapores inflamables a una temperatura no superior a 60,5 °C en ensayos en copa cerrada o no superior a 65,6 °C en copa abierta, comúnmente conocido como punto de inflamación
Clase 4	Sólidos inflamables: Son sustancias sólidas que, en las condiciones que se dan durante el transporte, se inflaman con facilidad o pueden provocar o activar incendios por rozamiento; sustancias que reaccionan espontáneamente que pueden experimentar una reacción exotérmica intensa; explosivos sólidos insensibilizados que pueden hacer explosión si no están suficientemente diluidos
Clase 5	Oxidantes o peróxidos: Los peróxidos orgánicos son sustancias térmicamente inestables que pueden sufrir una descomposición exotérmica autoacelerada. Las sustancias comburentes (oxidantes) son sustancias que, sin ser necesariamente combustibles por sí mismas, pueden generalmente liberar oxígeno, causar o facilitar la combustión de otras materias o contribuir a ella. Estas sustancias pueden estar contenidas en un objeto
Clase 6	Tóxicas e Infecciosas: Las sustancias tóxicas son las que pueden causar la muerte o lesiones graves o pueden producir efectos perjudiciales para la salud del ser humano si se ingieren, se inhalan o si entran en contacto con la piel. Son sustancias infecciosas las que se sabe o se cree fundadamente que contienen agentes patógenos
Clase 7	Sustancias Radioactivas: Es toda sustancia que contenga radionucleidos en los cuales tanto la concentración de actividad como la actividad total de la remesa (bulto) exceden los valores específicos en la norma NCh 2120/7 Of2004
Clase 8	Sustancias Corrosivas: Son aquellas sustancias que por su reacción química, causan lesiones graves a los tejidos vivos con que entra en contacto o que, si se produce un escape, puede causar daños de consideración a otras mercancías o a los medios de transporte, o incluso destruirlos
Clase 9	Misceláneas: Las sustancias y objetos varios son aquellos que durante el transporte presentan un riesgo distinto de los correspondientes a las demás clases. Comprenden, entre otras, las sustancias que se transportan o que se presentan para su transporte a la temperatura de 100 °C o a temperaturas superiores en estado líquido, o a la temperatura de 240 °C o a temperaturas superiores en estado sólido

Definición de Residuo Peligroso

Residuo Peligroso es un residuo o mezcla de residuos que presenta riesgos para la salud pública y/o efectos adversos al medio ambiente, ya sea directamente o debido a su manejo actual o previsto, como consecuencia de presentar algunas de las características siguientes: Toxicidad (Aguda, Crónica, Extrínseca), Inflamabilidad, Reactividad y Corrosividad

En cuanto a su clasificación, bastará la presencia de una de las siguientes características en un residuo para que sea calificado como Residuo Peligroso:

a. Toxicidad aguda: Se refiere a sustancias que son letales a bajas dosis en seres humanos. Se considerará que un residuo presenta tal característica en los siguientes casos (D.S N° 148, Artículo N° 12, Chile):

- Cuando su toxicidad por ingestión oral en ratas, expresada como Dosis Letal 50 (DL₅₀ oral) arroja en un ensayo de laboratorio un valor igual o menor que 50 mg de residuo/kg de peso corporal,
- Cuando el valor de su toxicidad por inhalación en ratas, expresado como Concentración Letal 50 (CL₅₀ inhalación) arroja en un ensayo de laboratorio un valor igual o menor que 2 mg de residuo/lt,
- Cuando su toxicidad por absorción cutánea en conejos, expresada como Dosis Letal 50 (DL₅₀ dermal) arroja en un ensayo de laboratorio un valor igual o menor que 200 mg de residuo/kg de peso corporal.

b. Toxicidad crónica: Corresponde a un residuo que tendrá las siguientes características (D.S N° 148, Artículo N° 13, Chile):

- Si contiene alguna sustancia, no incluida en el Artículo N° 89 Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos, que sea declarada tóxica crónica mediante decreto supremo del Ministerio de Salud por presentar efectos tóxicos acumulativos, carcinogénicos, mutagénicos o teratogénicos en seres humanos. La Autoridad Sanitaria deberá fundar su decisión en estudios científicos nacionales o extranjeros.
- Cuando contiene alguna sustancia incluida en el Artículo N° 89 Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos, que sea cancerígena y cuya concentración en el residuo, expresada como porcentaje, es superior a CTAL/1000, en donde CTAL es la concentración tóxica aguda límite de dicha sustancia.
- Si contiene alguna de las sustancias que presentan efectos acumulativos, teratogénicos o mutagénicos incluidas en el Artículo N° 89 Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos, cuya concentración en el residuo, expresada como porcentaje, es superior a CTAL/100, en donde CTAL es la concentración tóxica aguda límite de la sustancia tóxica crónica.

c. Toxicidad extrínseca: es cuando su eliminación pueda dar origen a una o más

sustancias tóxicas agudas o tóxicas crónicas en concentraciones que pongan en riesgo la salud de la población. Cuando la eliminación se haga a través de su disposición final en el suelo se considerará que el respectivo residuo tiene esta característica cuando el Test de Toxicidad por Lixiviación arroje, para cualquiera de las sustancias encontradas en: D.S N° 148, Artículo N° 14.

d. **Inflamabilidad:** Un residuo tendrá la característica de inflamabilidad si presenta cualquiera de las siguientes propiedades (D.S N° 148, Artículo N° 15, Chile):

- Es líquido y presenta un punto de inflamación inferior a 61°C en ensayos de copa cerrada o no superior a 65,6 °C en ensayos de copa abierta. No se incluyen en esta definición las soluciones acuosas con una concentración en volumen de alcohol inferior o igual al 24%.
- No es líquido y es capaz de provocar, bajo condiciones estándares de presión y temperatura (1 atm y 25 °C), fuego por fricción, por absorción de humedad o cambios químicos espontáneos y, cuando se inflama, lo hace en forma tan vigorosa y persistente que ocasiona una situación de peligro.
- Es un gas comprimido inflamable. Se dice que un gas o una mezcla de gases es inflamable cuando al combinarse con aire constituye una mezcla que tiene un punto de inflamación inferior a 61°C.
- Es una sustancia oxidante, tal como los cloratos, permanganatos, peróxidos inorgánicos o nitratos, que genera oxígeno lo suficientemente rápido como para estimular la combustión de materia orgánica.

e. **Reactividad:** Un residuo tendrá la característica de Reactividad si presenta cualquiera de las siguientes propiedades (D.S N° 148, Artículo N° 16):

- Es normalmente inestable y sufre fácilmente cambios violentos sin detonar.
- Reacciona violentamente con el agua.
- Forma mezclas explosivas con el agua.
- Cuando mezclado o en contacto con agua, genera gases, vapores o humos tóxicos, en cantidades suficientes como para representar un peligro para la salud humana.
- Contiene cianuros o sulfuros y al ser expuesto a condiciones de pH entre 2 y 12,5, puede generar gases, vapores o humos tóxicos en cantidades suficientes como para representar un peligro para la salud humana.
- Cuando es capaz de detonar o explosionar por la acción de una fuente de energía de activación o cuando es calentado en forma confinada.
- Cuando es capaz de detonar, descomponerse explosivamente o reaccionar con facilidad, bajo condiciones estándares de temperatura y presión (1 atm y 25 °C).
- Cuando tenga la calidad de explosivo de acuerdo a la legislación y reglamentación vigente.

f. Corrosividad: Un residuo tendrá la característica de corrosividad si presenta alguna de las siguientes propiedades (D.S N° 148):

- Es acuoso y tiene un pH inferior o igual a 2 o mayor o igual a 12,5;
- Corroe el acero (SAE 1020) a una tasa mayor de 6,35 mm por año, a una temperatura de 55 °C según el Método de la Tasa de Corrosión.

2.2 Clasificación de residuos peligrosos

Se presenta a continuación una clasificación de los residuos que les relaciona con las categorías de industrias desde las que pueden ser generados. El propósito de esta clasificación es permitir al planificador identificar el principal tipo de residuos asociados a grupos industriales.

Residuos Inorgánicos

a) **Acidos y Alcalis**: Están entre los mayores componentes de la totalidad de los residuos peligrosos generados. Aparecen en muchos sectores de la Industria, aunque en término de cantidad, los residuos ácidos provienen fundamentalmente de la industria de preparación y terminado de metales. El mayor peligro con los ácidos y los álcalis es su acción corrosiva, complicada a veces por la presencia de componentes tóxicos.

b) **Residuos de Cianuros**: Son generados principalmente en la industria de terminado de metales y en el tratamiento térmico de ciertos aceros. El principal riesgo asociado con los cianuros es su aguda toxicidad.

c) **Borras y soluciones de metales pesados**: Son las más preocupantes aquellas que contienen metales tóxicos, arsénico, cadmio, cromo hexavalente, plomo, mercurio, níquel, zinc, y cobre. Estos residuos son generados por un amplio rango de procesos de manufactura que incluyen la producción de cloro, textiles, plateado de metales y curtiembres.

d) **Residuos de Asbestos**: Normalmente se encuentran en edificios antiguos, centrales eléctricas, plantas industriales, hospitales, establecimientos educacionales, muelles, etc. Materiales que contienen asbestos aparecen como residuos de locomotoras y carros de ferrocarril y en demoliciones de edificios. Los riesgos a la salud asociados con la inhalación de fibras y polvo de asbesto se acrecientan por el potencial cancerígeno de este material. Los problemas producidos por las cañerías de cemento-asbesto y las planchas de asbesto son menores comparados con los relacionados con fibras o polvos.

Otros residuos sólidos son generados de una variedad de fuentes de las cuales las más importantes son la fundición y refinado de metales. Los polvos y borras producidos por estos procesos contienen típicamente metales tóxicos que incluyen níquel, arsénico, zinc, mercurio, cadmio y plomo.

Residuos Aceitosos

Los Residuos Aceitosos se generan principalmente a partir del procesamiento, uso y almacenamiento de aceites minerales. Como ejemplos podemos citar los residuos de aceites lubricantes y de líquidos de frenos o hidráulicos, borras de los estanques de almacenamiento. En algunos casos, estos materiales pueden estar contaminados con metales tóxicos (e.g., borras de estanques de gasolina con plomo).

Residuos Orgánicos

a) Solventes Halogenados: Son generados principalmente por operaciones de secado en seco, limpieza de metales y en menor extensión por desengrasado y eliminación de aceites en la industria textil y del cuero. Los peligros de estos residuos consisten en su gran toxicidad, movilidad y relativamente alta persistencia en el ambiente.

b) Solventes No-Halogenados: Incluyen un gran número de hidrocarburos (algunos oxigenados), de los cuales los más comunes son el tolueno, metanol, isopropanol y etanol. Estos solventes se utilizan ampliamente en la producción de pinturas, tintas, adhesivos, resinas, preservantes de madera en base a solventes, artículos de tocador, saborizantes de alimentos, cosméticos y también para la limpieza de equipos. También son utilizados como desengrasantes en la industria de ingeniería y de vehículos, así como también se usan como extractantes de productos naturales de fuentes animales y vegetales. La toxicidad de estos productos varía grandemente, y en muchos casos el mayor peligro es la inflamabilidad.

c) Residuos de Bifenilos Policlorados, PCBs: Son generados en la producción de PCBs y en el desarme de equipos en los cuales se utilizan, tales como fluidos dieléctricos en transformadores y capacitadores, y también como fluidos hidráulicos y fluidos de transferencia de calor. La mayor preocupación con los PCBs está asociada con su alta persistencia y su potencial bioacumulación.

d) Residuos de Pinturas y Resinas: Son generados de una gran variedad de procesos químicos terciarios, y también en la aplicación de pinturas y resinas a productos terminados. En general son una combinación típica de solventes y compuestos poliméricos y, en algunos casos, metales tóxicos.

e) Residuos de Biocidas: Son generados tanto en la manufactura como en la formulación de biocidas y en el uso de estos compuestos en agricultura, horticultura y una variedad de otras industrias. El rango de biocidas utilizados es de varios miles de compuestos.

Otros Residuos Orgánicos

Además de los residuos orgánicos concentrados descritos, existen otros como los generados durante la gasificación de carbón y de la manufactura de productos químicos primarios, secundarios y terciarios. Otros residuos típicos son los originados durante las operaciones de destilación y filtración. Se incluyen aquí tanto

productos químicos halogenados como no-halogenados, y son generados por un amplio rango de industrias tales como la refinación de petróleo, la industria química, de tinturas, farmacéutica, plásticos, gomas y resinas.

a) Residuos Orgánicos Putrefactos: incluyen los residuos de la producción de aceites comestibles, así como también los residuos de mataderos, curtiembres y otras industrias basadas en animales. El manejo apropiado de residuos putrescibles es de particular importancia en países en desarrollo donde las condiciones climáticas extremas pueden exacerbar los peligros a la salud asociados con estos residuos.

b) Residuos de alto volumen/baja peligrosidad: incluyen aquellos residuos que basados en sus propiedades intrínsecas, presentan peligros relativamente bajos, pero pueden presentar problemas debido a su alto volumen. Como ejemplos se incluyen: barros de perforaciones de la extracción de petróleo y gas natural, cenizas de plantas de fuerza a petróleo, relaves de faenas mineras, o residuos metalíferos.

c) Miscelánea de Residuos: Además de los residuos nombrados existen un gran número de otros residuos que incluyen, residuos infecciosos asociados con tejidos humanos o animales; productos químicos redundantes que se han deteriorado o excedido su período de vida y provienen de tiendas comerciales, almacenes fiscales, etc.; residuos de laboratorios de investigación o de empresas; residuos de explosivos y de la manufactura de municiones. Aunque estos residuos no representan una gran proporción de la generación de residuos peligrosos, se deben tomar en cuenta para asegurar su seguridad y su adecuada disposición.

3. SISTEMAS DE CONTROL PARA RESIDUOS PELIGROSOS.

Cada país necesita un Sistema de Control Nacional para los residuos peligrosos. Ese sistema debe contener cuatro componentes vitales para ser exitoso:

- Legislación y regulaciones;
- Implementación y procedimientos de control apropiados;
- Adoptar servicios adecuados para el reciclaje, tratamiento y disposición de residuos peligrosos.
- La introducción de la capacitación adecuada para los empleados del gobierno que fiscalizan, así como también para los operadores de plantas y para el público en general a través de programas educativos.

No importa cuán perfecto pueda aparecer un Programa Nacional de Control en el papel, sin fiscalización no tiene ningún valor. En forma similar, un programa de control no puede ser implementado si no existen los laboratorios, servicios y la capacitación adecuados. Por lo tanto la legislación y la provisión de los servicios adecuados deben proceder en paralelo, teniéndose en cuenta los siguientes aspectos:

- Buena información sobre cantidades actuales de residuos y sobre procesos

- industriales para identificar las prioridades.
- Desarrollar una estrategia nacional para el manejo de residuos peligrosos, que incluya las necesidades de instalaciones (Incineradores, Vertederos, plantas de reciclaje, etc.)
 - Un sistema de control que incluya todos los aspectos del manejo de residuos peligrosos, desde la generación, almacenamiento, transporte y tratamiento y disposición.
 - Todos los actores involucrados, generadores, transportistas, recicladores, gobierno, público, etc., tienen sus roles y responsabilidades.

3.1. Esfuerzos internacionales en el manejo de residuos peligrosos.

Existen diversas organizaciones internacionales que han mostrado interés en el manejo de los residuos peligrosos. En 1985 la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) publican guías sobre políticas y códigos de prácticas, que sientan las bases y principios de la formulación e implementación de las políticas de manejo de residuos peligrosos (Suess y Huisman, 1983).

A fines de 1985 un grupo de expertos que trabajan en el manejo ambientalmente seguro de residuos peligrosos bajo el auspicio del PNUMA, adoptan las “Guías del Cairo”, sobre políticas y legislación (UNEP, 1985). En 1985 se publica un Archivo de Manejo de Residuos, por el “Registro Internacional de Químicos Potencialmente Tóxicos” (RIQPT), que contiene información sobre tratamiento y opciones de disposición de residuos conteniendo productos químicos específicos. Además, un seminario organizado por ASEAN, PNUMA y CDG desarrolla guías para establecer políticas y estrategias para el manejo de residuos peligrosos en Asia y el Pacífico (UNEP, 1986).

La Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo (OCDE) y la Comisión de las Comunidades Europeas (CEC) han preparado una Convención Internacional sobre los movimientos transfronterizos de residuos peligrosos. La mayor parte del trabajo se ha focalizado en la lista de residuos peligrosos (OCDE, 1988). La Comisión Económica para Europa (ECE) y el Consejo para la Asistencia Mutua (CMEA) se han preocupado especialmente en tecnologías de baja producción de residuos o sin-residuos (Tecnologías Limpias o Producción Limpia), (ECE, 1979-1987).

3.2. Cuantificación de residuos peligrosos.

Obtener una información confiable sobre las cantidades de Residuos Peligrosos producidos por cualquier país es muy difícil. Efectuar una comparación internacional también es casi imposible debido a las diferencias en la clasificación y definición de residuos peligrosos de país en país.

3.3. Progresos en el control de residuos peligrosos.

Se ha efectuado un considerable esfuerzo en los últimos años en el control de residuos peligrosos en los países en desarrollo. El progreso varía de país en país pero en algunos países:

- Existe una legislación efectiva;
- Se han introducido sistemas de control efectivos en el transporte de residuos;
- Se han entregado licencias a un número creciente de operadores para el tratamiento y disposición de residuos peligrosos.
- En algunos casos, se han implementado servicios adecuados para el tratamiento de residuos peligrosos, para incineración y para vertederos controlados;
- En unos pocos casos se han implementado buenos sistemas de recolección y de transferencia

La disposición de Residuos Peligrosos es un problema dinámico, y actualmente se está trabajando fuertemente en los países en desarrollo tanto en procedimientos estándares como en licencias.

3.4. Problemas en países en desarrollo

Los principales problemas que deben enfrentar los países en desarrollo con respecto a enfrentar los problemas de los residuos peligrosos son:

a) Control Pobre sobre la Contaminación y la Disposición de Residuos: En muchos países predominan los vertederos abiertos, y ante la ausencia de control, los residuos peligrosos encuentra fácilmente su camino a estos lugares. Existen personas que viven y trabajan entre estos residuos, y muchos de estos vertederos están causando problemas de contaminación. El manejo de estos depósitos es de alta prioridad en los países en desarrollo. Los controles sobre la contaminación del agua y del aire son a menudo muy deficientes, y cuando estos controles se implementan, los lodos y polvos obtenidos en los tratamientos a menudo generan residuos peligrosos. Esfuerzos aislados para controlar algunos residuos peligrosos específicos son a menudo inefectivos sin una práctica eficiente del manejo de residuos. Debe existir una buena coordinación entre los controles de la contaminación del aire y del agua y de los residuos peligrosos.

b) Los Generadores de Residuos pueden ignorar el peligro de sus residuos: La ignorancia del potencial daño de los residuos peligrosos es normal en todos los países, pero es un problema particular en el caso de generadores pequeños en los países en desarrollo. Aunque las cantidades que ellos producen pueden ser pequeñas, los potenciales problemas pueden ser importantes. Como ejemplo se puede citar la eliminación de contenedores con residuos de pesticidas que pueden envenenar seres humanos o contaminar fuentes sensibles de agua potable y de regadío.

c) Acumulaciones de Residuos en espera de tratamiento o eliminación: En algunos países, las industrias nuevas pueden acumular sus residuos en sus propias plantas en espera de instalaciones de tratamiento o disposición. Después de 5, 10 ó 15 años comienzan a aparecer los problemas de contaminación, y de repente el problema se transforma en urgente. Estos tipos de residuos se pueden reprocessar o se deben mantener controlados por las posibles fugas de sustancias tóxicas como a sucedido en numerosas ocasiones.

d) Fuentes de Recursos Limitadas: Algunos países en desarrollo no tienen los recursos financieros ni humanos especializados para manejar adecuadamente los residuos peligrosos. Ciertas restricciones al acceso a financiamientos externos hace difícil financiar estas actividades. Una carencia de personal especializado puede impedir la planificación, el manejo y la operación y manutención de estas instalaciones, y la fiscalización de las regulaciones y leyes.

e) Razones Socio-Políticas: Sin una educación pública en el tema y con un desconocimiento de los peligros de la disposición impropia de los residuos va ha existir una insuficiente demanda pública por acciones. En los países en desarrollo en general la focalización se acentúa en otros problemas también reales y más urgentes y no se ve la disposición de residuos peligrosos como una meta política inmediata y necesaria.

En estos países se debe priorizar el control de los residuos peligrosos, y se deben focalizar los recursos disponibles en los problemas más significantes, aunque se debe tener en cuenta también las soluciones a largo plazo, que pueden significar el establecimiento de instalaciones centralizadas de tratamiento o disposición. Aún en el largo plazo se deben desarrollar soluciones que sean compatibles con los recursos limitados disponibles.

4. CASO DE ESTUDIO EN EL MANEJO DE RESIDUOS PELIGROSOS DE CURTIEMBRES Y SU POTENCIAL RE-USO

La empresa en estudio corresponde a una pequeña curtiembre en la ciudad de Concepción, propiedad de una empresa de calzado que cuenta con un gran prestigio a nivel nacional e internacional. Cuenta con 750 trabajadores y produce alrededor de 1600 pares diarios de calzado para dama, fino de alta calidad. La curtiembre produce 170000 pie² de cueros por mes. Este cuero se comercializa en el mercado nacional básicamente para la fabricación de calzado.

Esta curtiembre procesa 12 ton/día de pieles y genera una serie de distintos tipos de residuos sólidos. La cantidad de residuos sólidos generados por el proceso de curtido de cueros varía de un proceso a otro, dependiendo del producto final y de la tecnología aplicada. Desde el punto de vista ambiental las características más relevantes de los residuos sólidos producidos son:

- Residuos conteniendo restos salados (recortes y restos de sal de los cueros crudos)
- Residuos sin curtir con colágenos y grasas (green fleshing)
- Residuos de sulfuros que pueden generar gases sulfhídricos (H₂S) (descarnados después de pelambre, divididos y recortes)
- Residuos de cuero con contenido de cromo en forma de polvos y virutas (virutas y polvos).

De acuerdo al balance de materia efectuado en la curtiembre en estudio, se generan un total de aproximadamente 690 kg de residuos sólidos por tonelada de piel salada ingresada al proceso (Konrad et al., 2000). Este valor se encuentra por encima del rango normal de una curtiembre promedio, de acuerdo a los estudios de las Naciones Unidas, tal como se presenta en Tabla 2.

Tabla 2: Generación de residuos en la curtiembre en estudio y comparación con estudios de las Naciones Unidas (UNEP, 1995)

Tipo de residuos	Caso de estudio (kg/tps)	UNEP (kg/tps)
Recortado de cuero	50	120
Descarnado	432	70 – 230
Separado	113	115
Raspado	78	99
Polvo	5	2
Corte	8	32
Lodos de tratamiento	-	120
Total	686	468 - 628

tps: tonelada de piel seca

La mayor fuente de residuos sólidos es la etapa de pelambre. Estos residuos sólidos son generalmente enviados a plantas de reducción para la producción de sebo y proteínas, pero en muchos casos, como en este en particular, son acumulados en vertederos para su disposición final cuando no hay demanda en las plantas de procesamiento de estos residuos.

Es generalmente aceptado que menos de dos tercios de la proteína en un cuero o piel termina como cuero curtido. Globalmente esto significa que cerca de 1000 millones de kilos de proteínas están disponibles para su recuperación. Los pelos, los descarnes, y recortes representan proteínas sólidas no curtidas, mientras que la proteína soluble contenida en las aguas residuales representa sólo un 1-2 % del peso del cuero comprado como materia prima (Figuerola, 2001).

4.1. Alternativas de reutilización de los residuos de la empresa en estudio

Una opción para la reutilización de la proteína de los residuos no reaccionados o convertidos en cuero es la recuperación de grasas y proteínas directamente en las curtiembres o en fábricas de grasas. La calidad del sebo producido dependerá del contenido de sulfuros, especialmente considerando si la recuperación se hace efectiva antes o después de la etapa de pelambre.

Es posible obtener proteínas y grasas de alta calidad a partir de carnazas frescas (green fleshings), esto es, a partir de las pieles que luego de la etapa de lavado aún no se han introducido a la etapa de pelambre. Por otro lado, la extracción “seca” del sebo de pieles no tratadas permite obtener un sebo de bajo contenido de agua no muy diferente al utilizado en la producción de alimentos para mascotas. Alternativamente, la proteína residual generada en procesos de recuperación húmeda de sebo puede ser utilizada como agente ligante y/o como fuente de energía en la producción de alimentos (pellets) para peces (Whitmore, 1970; Anónimo, 1980).

Una opción de reutilización para los divididos y recortes es la producción de gelatinas. En el caso de los pelos generados durante la pelambre, existen alternativas que permiten recuperar la mayor cantidad de éste sin destruirlo; el pelo recuperado puede ser entonces utilizado en la industria textil, fabricación de fieltros, alfombras y cepillos, entre otros. Para ambos casos descritos, una alternativa adicional es la producción de compost a través de un proceso de degradación biológica. Dicho producto puede ser entonces utilizado como abono en aplicaciones agrícolas y/o forestales (Konrad, 2001; Figueroa, 2001).

Los residuos de cuero con contenido de cromo generalmente son reducidos en cuanto a su volumen mediante trituración y corte. Algunas empresas utilizan estos residuos, particularmente los raspados, para la producción de paneles de cuero o productos ligandos de fibras utilizando tecnologías muy parecidas a la producción de papeles y cartones.

De acuerdo a las distintas alternativas mencionadas, se ha trabajado con la curtiembre en estudio para efectuar una segregación y distribución de los residuos generados para la pronta y adecuada reutilización de éstos y obtener así un máximo aprovechamiento de estos recursos. Si bien esta etapa aún no se encuentra finalizada, se presenta a continuación parte del proyecto a realizar.

4.2. Descripción general de un proyecto de reuso de residuos: producción de proteínas a partir de residuos sólidos

En la actualidad, la empresa de curtiembre en estudio recolecta sus residuos sólidos en un recipiente y deposita éstos en un vertedero municipal. No se realiza ninguna separación de residuos con contenido de cromo y sin contenido de cromo. El cromo contenido en los efluentes líquidos se trata en una planta de reciclado de cromo, siendo reutilizado en el proceso. Se encuentra en estos momentos operando una

planta piloto adicional para la recuperación de sulfhidrato de sodio desde el efluente de pelambre, aunque todavía no es definitiva la incorporación plena de este proceso en la producción de la planta.

Para mejorar la situación económica así como también ecológica de la empresa en estudio, se desea investigar el escenario siguiente, en el cual los residuos sólidos generados en la curtiembre pueden separarse en 3 corrientes principales:

a) Residuos que contienen sulfuro: Estos residuos se generan en la etapa de pelambre (“etapa de ribera”). La epidermis y pelo parcialmente destruido puede encontrarse como materia sólida en el efluente de pelambre y lavado. Este residuo se contamina con sulfuro originado desde Na_2S que se usa durante el proceso de pelambre.

b) Residuos sin contenido de cromo: Estos residuos provienen de las etapas de descarnado y dividido, generados en el pelambre antes de curtir las pieles. Estos pasos se utilizan para eliminar carne, grasa y epidermis de las pieles y para ajustar el espesor requerido. Como este residuo no está altamente contaminado con productos químicos, un tratamiento biológico es un método efectivo y fácil.

c) Residuos con contenido de cromo: Estos residuos se generan al ajustar el espesor de las pieles curtidas (“mojadas azules” o *wet blue*) y por subsanar la superficie. El origen del residuo está en las etapas de desaguado y acabado del proceso de curtido.

Para optimizar el proceso desde los puntos de vista ambiental y económico, se ha propuesto un esquema de recuperación y reutilización de residuos que se presenta en la Figura 1. El objetivo del proyecto es hidrolizar las proteínas, que son una fracción del residuo que contiene cromo y sulfuro, para limpiarlas y usarlas en el proceso de recurtido y así modificar las propiedades (calidad) del cuero. La influencia de la aplicación de proteína en el proceso de recurtido sobre la calidad del cuero debería investigarse dentro de este proyecto. La compañía espera un efecto positivo sobre la calidad del producto. Además, el cromo contenido en el polvo de las etapas de acabado y desaguado pueden separarse de las proteínas, recuperarse y utilizarse una vez más con propósitos de curtido. Esta es una tecnología conocida y corresponderá a ahorros en coste del aporte de productos químicos (sales de cromo).

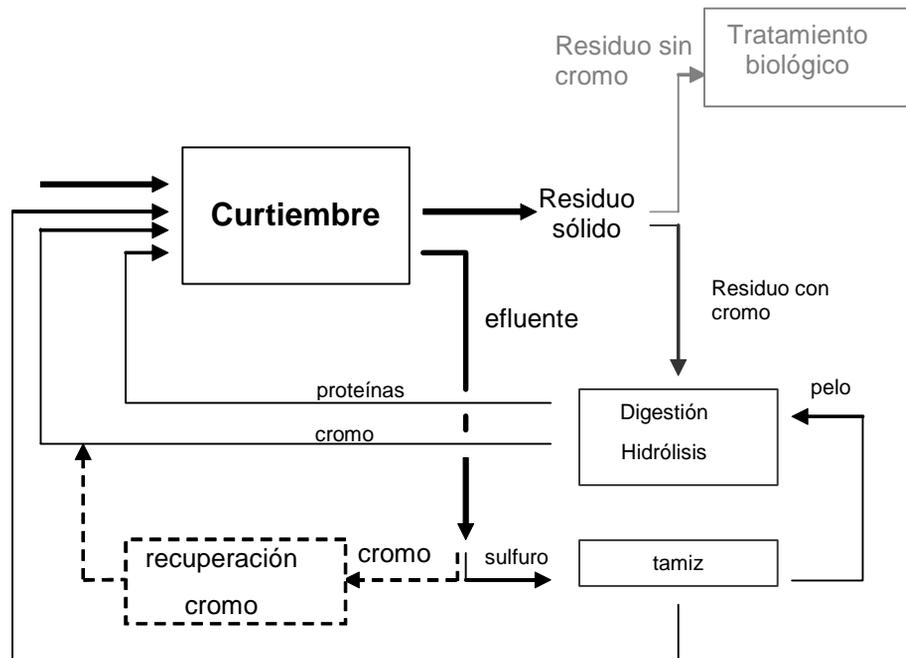


Figura 1: Escenario ideal para el manejo de residuos de curtiembre dentro del proceso productivo

El sulfuro residual contenido en el efluente de los procesos de lavado y pelambre, después de eliminar las materias sólidas (pelo, epidermis, etc.), puede también reutilizarse con propósitos de pelambre. La bibliografía indica que son posibles más de 5 ciclos de recirculación sin que afecten a la calidad del cuero. Su recuperación permitirá ahorros netos en el aporte de Na_2S . Para optimizar este escenario habría que evaluar:

- Mejoramiento de la calidad del producto
- Ahorro en costes de productos químicos
- Reducción de impacto ambiental

Los resultados obtenidos de la investigación de los siguientes temas deberían permitir a la empresa en estudio tomar una decisión para la incorporación de este escenario en su proceso de producción y por lo tanto lograr los mejoramientos mencionados anteriormente:

- Separación del sólido residual de las respectivas corrientes
- Encontrar una tecnología apropiada para hidrolizar las corrientes residuales
- Investigar sobre la recuperación de proteína, tratamiento y aplicación

- Investigar sobre el reciclado de cromo
- Investigar sobre la recirculación del efluente agotado de pelambre

Estos aspectos se estudiarán próximamente mediante trabajos a escala de laboratorio y pruebas en planta piloto. Más aún, la viabilidad del estudio de una posible aplicación sobre la producción de la planta debería llevarse a cabo a fin de encontrar el mejor procedimiento aplicable a diferentes corrientes del proceso (proteínas, cromo, líquido de pelambre). Este estudio de viabilidad debería tomar en cuenta el impacto así como también factibilidad técnica sobre la calidad del producto y ahorros económicos.

4.3. Tipo de innovación de interés para la empresa

La empresa en estudio pretende alcanzar las siguientes innovaciones:

- Mejorar la calidad de su producto aplicando proteínas obtenidas de los residuos sólidos de la curtiembre en el proceso de curtido. Las investigaciones sobre este campo están poco documentadas en la literatura, por lo que el estudio se dirigirá hacia la factibilidad de este tipo de recirculación evaluando su efecto sobre la calidad del producto.
- Lograr ahorros en costes en un menor consumo de productos químicos (Sales de cromo y Na_2S) y en menores costes de disposición. La recirculación de cromo está bien documentada en literatura y será fácilmente aplicable sobre el proceso de curtido. La recirculación del residuo líquido de pelambre se encuentra documentado también en la literatura pero para un producto y proceso específicos. Para encontrar los parámetros correctos de proceso, se requerirán extensas investigaciones.
- Reducción del impacto ambiental negativo del cromo y sulfuro contenido en las corrientes residuales de la curtiembre. Reutilización de los reactivos en varias ocasiones.

4.4. Cuantificación de los beneficios esperados

Existe una serie de beneficios que se derivarán de la implementación de este proyecto modelo, entre los que destacan los siguientes:

Ahorro de costes de reactivos.

La recirculación de cromo significa importantes ahorros en costes de productos químicos. Este efecto es reforzado por el hecho que la compañía no solamente trata con pieles frescas sino que también procesa “mojadas azules”. Esto significa que puede recuperarse cromo desde el cuero que no ha sido curtido por GACEL. Se dispone así de una fuente adicional de cromo.

Reutilizar el efluente gastado de pelambre más de 5 veces implica ahorros significativos en el consumo de Sulfuro de Sodio (Na_2S). Una cantidad cierta de

Na₂S fresco tendrá que ser adicionada como químico constituyente (ajuste del baño reactivo). La cantidad exacta tendrá que ser determinada en ensayos de planta, pero el ahorro de reactivos será positivo de todos modos.

Mediante la utilización de proteínas que han sido recuperadas de los residuos de curtiembre se pueden sustituir otros productos químicos usualmente aplicados en el proceso de recurtido, lo que también puede generar un ahorro de costes de productos químicos.

Ahorro en costes de disposición de residuos

Al tratar el cromo contenido en el desaguado este residuo no tiene porqué ir a vertedero. Esto se traducirá en unos ahorros de costes que estarán en el rango de 20-30% de los costes totales de eliminación. Este punto llegará a ser más importante en el futuro cuando las restricciones legales tiendan a ser más estrictas y prohíban la disposición en vertederos municipales.

Reducción de los costes de inversión de una planta de tratamiento de aguas residuales planificada

Este puede ser considerado un beneficio a largo plazo. Al retirar el pelo y otras materias sólidas del efluente de la etapa de ribera, la DQO del efluente total de la curtiembre puede reducirse en un 40-60%, dependiendo de la tecnología. Esto resulta en un tamaño menor para la planta de tratamiento de agua residual, afectando no solamente a los costes de inversión sino también a los costes de operación.

Mejoras en la calidad del cuero

Este es un posible efecto que se considera a largo plazo, pues dependerá de las acciones incorporadas a través del tiempo por parte de la empresa y su personal. El aplicar las proteínas sobre el cuero se considera que tendrá un efecto sobre la calidad del cuero producido. Este efecto se supone será positivo pero tiene que ser probado por medio de ensayos. En el supuesto de un mejoramiento de la calidad, puede obtenerse un mejor precio y/o un aumento de la competitividad de la compañía. Estos dos factores no son cuantificables por adelantado.

CONCLUSIONES

En este trabajo se han presentado los conceptos generales del manejo de residuos peligrosos, sus definiciones y clasificaciones, así como también las principales regulaciones internacionales y la relación con una industria de curtiembre de Chile.

Es importante destacar que como cualquier otra empresa, las curtiembres en los países en desarrollo deben establecer, desde ya, un sistema de gestión de sus residuos sólidos, tal como el realizado con sus efluentes. La gestión adecuada de residuos sólidos permite a corto y largo plazo obtener beneficios económicos y

ambientales considerables, e incluso puede incidirse en el mejoramiento de la calidad de los cueros producidos, si las hipótesis de trabajo propuestas se hacen efectivas dentro de los proyectos futuros de la empresa en estudio.

REFERENCIAS

Anónimo (1980): "Mini-Symposium on New Uses of Untanned Hide Collagen." *Journal of American Leather Chemists Association* 75: 436-455.

Basegio, T., Haas, C., Pokorny, A., Bernardes, A.M. and Bergmann, C.P. (2006): Production of materials with alumina and ashes from incineration of chromium tanned leather shavings: Environmental and technical aspects. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 2, 1156-1164

Figueroa, C. (2001) "Reducción de los impactos ambientales de curtiembres", Tesis de Título, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción (Chile).

Konrad Ch., Bichler B., Lorber K.E. & Márquez F. (2000) Input/output Analysis at a Chilean Tannery. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol. 84, p. 223-226.

Konrad, Ch (2001) "Waste management for the tanning industry - Biological Treatment for Non-Chrome Containing Solid Tannery Waste", Ph.D.-Thesis, Institute for Waste Management and Landfill Technologies, University of Leoben (Austria).

Smith, R (1978) "The Principles and Methods of Chromium Recovery in the Tannery". *The Leather Manufacturer*, Abril 1978: 16-22.

UNEP - United Nations Environment Programme (1995) "Cleaner Production in Leather Tanning". 1a Edición, United Nations Environment Programme, Industry and Environment. Paris.

U.S. EPA (1978): "Assessment of Potential Toxic Releases from Leather Industry Dyeing Operations" U.S. EPA Industrial Enviro. Research Lab., Cincinnati, USA.

Whitmore, R. A. (1970): "Preparation of Hide Collagen for Food." *Journal of the American Leather Chemists Association* 7: 382-389.



Universidad de Concepción (UdC)
Concepción-Chile



Escuela Politécnica Nacional (EPN)
Quito-Ecuador



Universidad de la Frontera (UFRO)
Temuco-Chile



Technische Universität Berlin (TUB)
Berlin-Alemania



Montan Universität Leoben (MUL)
Leoben-Austria



Pontificia Universidad Católica de Perú
(PUCP)
Lima-Perú