

RECIRCULACIÓN DE BAÑOS DE CURTICIÓN EN LAS INDUSTRIAS DE CURTIEMBRES DENTRO DE UN CONTEXTO DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA

G. Salas Colotta

Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos,

Resumen

El objetivo del proyecto es demostrar la viabilidad del reciclaje de los baños de piquelado-curtición en la industria de curtido de pieles, garantizando la calidad del producto final obtenido y logrando, por un lado, reducir la contaminación salina, reduciendo el consumo de sal en 50% ocasionada por los baños de piquelado y, por otro, reducir la cantidad de sal de cromo del baño residual de curtiembre, en un 14%. Se verificó la viabilidad del reciclaje de los baños de piquel-curtición, comprobándose que después de siete ciclos el baño se estabiliza, manteniéndose constantes las concentraciones de los parámetros analizados (cloruros, sulfatos, cromo, conductividad y densidad), siendo necesario añadir solo una fracción de reactivos para lograr la concentración deseada. En estas condiciones, se observó que el aspecto de las pieles tras la curtiembre era normal, no observándose ni diferencias de color ni de aspecto, y que las propiedades físicas y químicas de las pieles curtidas según este procedimiento eran similares a las obtenidas mediante una curtiembre convencional.

Palabras claves: Producción mas limpia en curtiembres, Tratamiento de aguas residuales en curtiembres, aguas residuales en curtiembres

Abstract

The main objective of the project is to demonstrate the feasibility of recycling pickling-tanning baths, ensuring the quality of the final product at all times and achieving, on the one hand, the reduction of saline pollution (50%) caused by pickling and tanning baths and, on the other hand, the reduction of chromium salt (14%) in tanning wastewater. With regards to the analytical parameters of the bath, the results show that the parameters analysed (pH, conductivity, density, chlorides, sulphates, chrome, solids in suspension and fats) are stabilised and the values obtained do not imply interferences in the pickling-tanning process. In parallel to the execution of these analyses, physical and chemical tests for quality control of the leathers were carried out, both on wet-blue and crust leathers. The results showed that there were no significant differences in the leathers obtained with recycled baths

Keywords: Cleaner leather production, waste water treatment in tanneries, wastewater tannery,

I. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la evolución de la industria ha llevado emparejada una preocupación creciente por la protección del medio ambiente, propiciada también por la proliferación de legislación, cada vez más restrictiva, en materia de control de vertidos y residuos. Actualmente el Ministerio de la Producción ha establecido límites máximos permisibles (LMP) para la industria de curtidos. Por otro lado, el desarrollo tecnológico actual exige la incorporación al mercado de nuevos sistemas de producción cada vez más respetuosos con el medio ambiente sin perder competitividad, lo que implica la implantación en las industrias de

las Mejores Tecnologías Disponibles en los procesos industriales (Best Available Technology - BAT), entendidas estas como los medios más eficaces para el desarrollo de las actividades productivas y de sus modalidades de producción. La eficacia se mide en términos de la capacidad práctica de determinadas técnicas que, en principio, permiten alcanzar valores límite de descargas o emisiones para evitar o minimizar el impacto ambiental.

Por otro lado la producción más limpia (PML) es "la aplicación continua de una estrategia ambiental, preventiva e integrada, en los procesos productivos, los productos y los servicios, para incrementar la eficiencia y

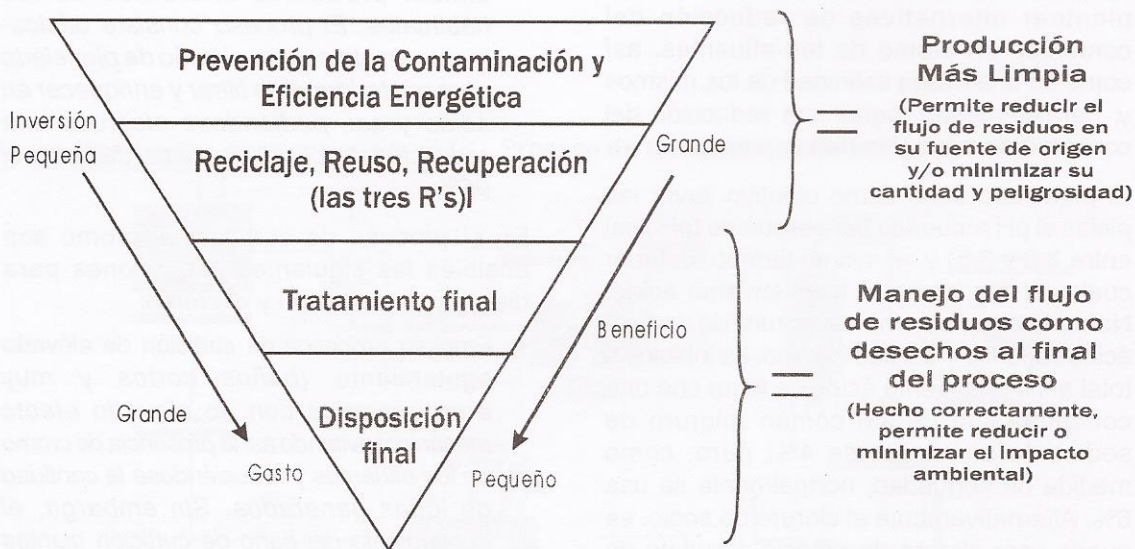
reducir los riesgos pertinentes a los seres humanos y al ambiente" (PNUMA). El incremento en la eficiencia productiva exige que la empresa haga un uso óptimo de materias primas, agua y energía, entre otros insumos, permitiéndole producir la misma cantidad de productos con una cantidad menor de insumos. Esto disminuye el costo unitario de producción y, al mismo tiempo, reduce la cantidad de residuos generada. Más aún, se reduce tanto el costo de tratamiento de desechos como los impactos negativos en el medio ambiente. Por lo tanto, incrementar la eficiencia productiva implica beneficios económicos y ambientales simultáneos, que pueden no solo solventar las acciones de PML, sino mejorar la competitividad de las empresas. Por tanto, la PML debe concebirse como una estrategia empresarial que, al minimizar los daños ambientales y maximizar los rendimientos económicos, es ambiental y económicamente sostenible, por lo que puede, y debe, ser aplicada por cualquier tipo de empresa.

Una de las bases para poner en práctica la PML se observa en la figura N° 1, que esquematiza el denominado "Enfoque piramidal para el manejo de efluentes". Por su parte el flujo de manejo de residuos como desechos al final del proceso (es decir el tratamiento al final del proceso y la disposición final de desechos), requiere de gastos considerables tanto en la construcción

de plantas de tratamiento como en las operaciones de funcionamiento y mantenimiento de dichas plantas; y, por ende, si bien se puede lograr el cumplimiento de las normas ambientales, dichos gastos inciden negativamente en la economía de la empresa.

En este contexto, las industrias de curtidos deben buscar alternativas de producción que minimicen los impactos medioambientales derivados de su actividad industrial (bajo el enfoque de la PML), principalmente en aquellas etapas de mayor incidencia medioambiental, como es el caso de la etapa de curtición.

La curtición es el proceso en el que mediante la adición de un curtiente como sales de cromo, se consigue estabilizar la estructura de la piel por formación de uniones transversales entre las fibras de la piel. El producto curtiente bloquea los grupos carboxilo, en el caso de los curtientes minerales, y se une al coloide proteico aumentando el entrecruzamiento de las fibras de colágeno. Así, la piel se convierte en una materia duradera frente a la degradación física o biológica. El proceso completo de curtición, que incluye los tratamientos de acabado, confiere a la piel las características de resistencia, tersura, suavidad al tacto, color, etc., exigidas para su aplicación industrial.



Fuente: Elaboración del CPTS

Figura N° 1. Enfoque del manejo piramidal de efluentes

En la actualidad, la curtición al cromo es la técnica más utilizada en la curtición de pieles por ser la que proporciona un producto con mejores prestaciones a un precio razonable, adicionándose del orden del 8% sobre el peso de la piel de sal de cromo. Sin embargo, una parte importante de la contaminación producida en las aguas residuales de tenería procede de esta etapa, debido al cromo no fijado a la piel que supone alrededor de un 15% del cromo añadido al baño de curtición. Habitualmente, los baños residuales de curtición se homogeneizan con el resto de efluentes industriales y el cromo se precipita como hidróxido de cromo, quedando retenido en los lodos de las depuradoras.

Otro de los impactos medioambientales, difícilmente corregibles en las aguas residuales de tenería, es la salinidad de las mismas, alcanzándose valores de conductividad del orden de 10.000-12.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La principal contribución a la salinidad del efluente procede de la sal empleada en la conservación de las pieles tras el desuello, seguida por las elevadas salinidades de los baños de piquelado (etapa de preparación de la piel con sales y ácidos previa a la introducción del agente curtiente) y curtición. Así, el 30% de los cloruros presentes en el efluente proceden del baño de piquelado y el 60% de los sulfatos presentes en el efluente proceden del baño de curtición.

Por todo ello, tanto desde un punto de vista ecológico como económico, es necesario plantear alternativas de reducción del contenido en cromo de los efluentes, así como de la elevada salinidad de los mismos y, paralelamente, lograr una reducción del consumo de agua y materias primas.

El piquelado tiene como objetivo llevar las pieles al pH requerido para el curtido (pH final entre 2.8 y 3.5) y, al mismo tiempo, detener cualquier tendencia al hinchamiento ácido. Normalmente, se emplea cloruro de sodio y ácido sulfúrico y/o ácido fórmico. La inhibición total al hinchamiento ácido se logra con una concentración de sal común (cloruro de sodio) de alrededor de 4%; pero, como medida de seguridad, normalmente se usa 6%. Alternativamente al cloruro de sodio, se puede usar cloruro de potasio o sulfato de sodio. Como las pieles piqueladas y curtidas son almacenadas muchas veces durante

lapsos de tiempo largos, a veces más de un año, se requiere añadir un fungicida al baño de piquelado. Existe una amplia variedad de fungicidas en el mercado, pero debe cuidarse de seleccionar los menos peligrosos.

El piquelado es la segunda fuente más importante de sal en los efluentes, después del remojo de pieles saladas, de ahí la importancia del uso óptimo de sal común en esta operación.

II. ANTECEDENTES

Las posibles alternativas que se pueden adoptar en el proceso de piquelado para la reducción de la salinidad son:

- No piquelar. *Esta opción sólo puede plantearse en el caso de pieles delgadas y precisa de controles muy estrictos para que los resultados sean reproducibles.*
- Piquelar sin sal o con una cantidad muy pequeña empleando ácidos orgánicos (fenol o naftalén sulfónicos). *Sin embargo, los productos comerciales existentes en el mercado no han tenido demasiada aceptación y el empleo de los mismos puede provocar la aparición de compuestos fenólicos no deseables en las aguas residuales o en los residuos del proceso.*
- Reciclaje del baño de piquelado. *Esta solución es la más sencilla tanto desde el punto de vista de operación como desde el económico, dado que no es necesario utilizar productos diferentes de los habituales. El proceso consiste básicamente en almacenar el baño de piquelado para posteriormente filtrar y enriquecer en ácido y sal, pudiéndose alcanzar una reducción del consumo de sal de hasta el 95%.*

En el proceso de curtición al cromo son posibles las siguientes actuaciones para disminuir la salinidad y el cromo:

- Emplear procesos de curtición de elevado agotamiento (*baños cortos y muy enmascarados con un elevado efecto mecánico*) evitando así la presencia de cromo en los efluentes y reduciéndose la cantidad de lodos generados. *Sin embargo, el agotamiento del baño de curtición plantea algunos inconvenientes, dado que pueden provocarse contracciones y arrugas en la piel.*

- Utilizar curtientes líquidos con bajo contenido en sales, *reduciéndose la salinidad del baño residual. El principal inconveniente que tienen estos productos es que pueden ser algo más caros que los curtientes convencionales.*
- Reciclaje del baño de curtición. *Esta es la alternativa que conduce a un efluente de menor salinidad, así como a un ahorro del orden del 25% del cromo utilizado.*

Con relación al reciclaje del baño de curtición existen dos modos de operación, dependiendo de que la curtición se realice en baño distinto o en el mismo baño que el piquelado. En el primer caso, se debe disponer de dos balsas donde se puedan recoger los baños de piquelado y de curtición, después de haber sido filtrados o decantados. Posteriormente, será necesario ajustar la fuerza iónica del baño de piquelado antes de añadir los ácidos y conocer el contenido de cromo de los baños agotados para ajustarlo.

En el segundo caso, el baño residual de curtición se utiliza como baño de piquelado de la siguiente partida. En este caso el baño residual se reconstituye mediante la adición del ácido necesario para piquelar y una pequeña cantidad de sal si fuera necesario. Después del tiempo necesario para que concluya la operación, se añade la sal de cromo en la cantidad necesaria que suele ser el 75% de la cantidad habitual dado que hay que considerar el cromo residual que ya está en el baño.

III. PARTE EXPERIMENTAL

El estudio de la problemática mencionada, de las alternativas existentes y los resultados obtenidos en los ensayos previos, llevó a plantear como solución más viable el reciclaje del baño de piquel-curtición, tanto por la sencillez en el equipamiento necesario para el tratamiento del baño a recircular, como por la facilidad de los controles a llevar a cabo.

La planta piloto de tratamiento (de la empresa CURTISCO) y acondicionamiento de los baños residuales de piquelado y curtición para su reutilización en el proceso industrial está dotada de los siguientes sistemas:

- Canalización de los baños residuales.
- Desbaste y bombeo a balsa de homogeneización del baño residual.
- Tratamiento del baño de piquelado-curtición a reutilizar, mediante un sistema de flotación por aire disuelto para la eliminación de las grasas y un decantador para la deposición de todas las partículas de piel en suspensión.
- Almacenamiento, acondicionamiento y control de las características del baño a reutilizar.

El modo de operación de la Planta de Demostración y los sistemas que la componen se muestran en el esquema de la figura N° 2.

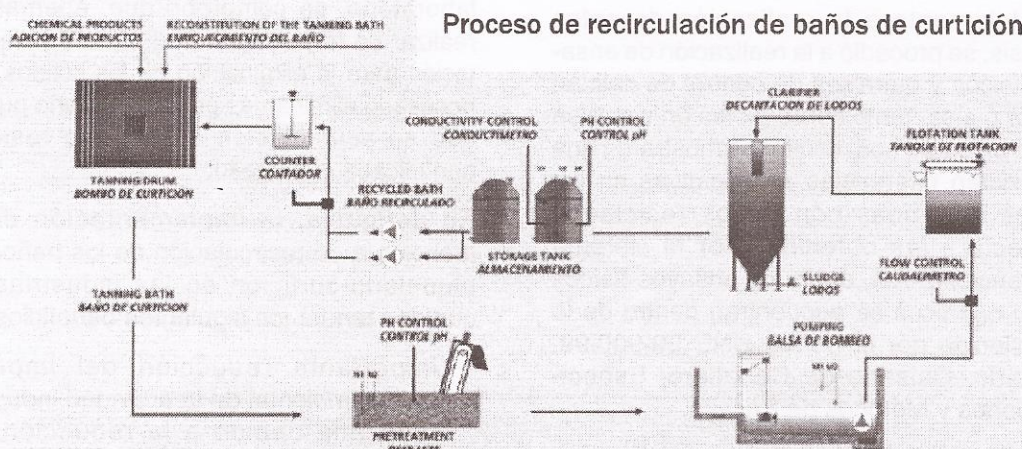


Figura N° 2. Diagrama de flujo de proceso de recirculación de baños de curtición

IV. RESULTADOS

Los ensayos cíclicos se han realizado con pieles de una procedencia homogénea y en las pruebas realizadas no se han observado diferencias en el color y aspecto de las pieles curtidas.

Los parámetros analíticos del baño analizados son: pH, conductividad, densidad, cloruros, sulfatos, cromo, sólidos en suspensión y grasas. Las figuras 3 y 4 muestran la estabilización de estos parámetros a partir del tercer ciclo.

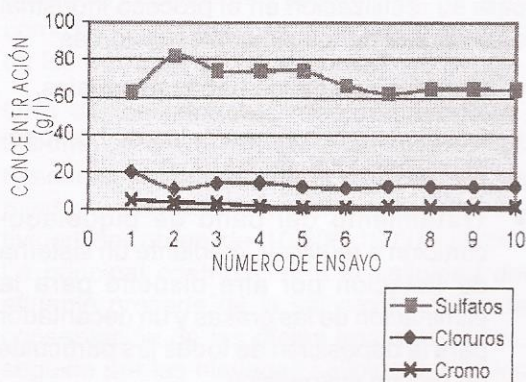


Figura N° 3. Evolución de sulfatos, cloruros y cromo

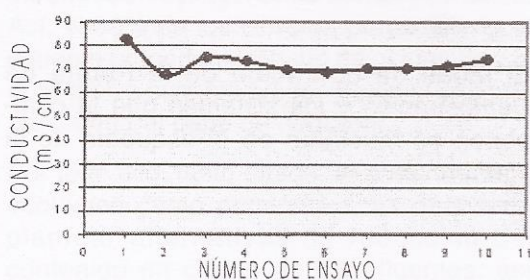


Figura N° 4. Evolución de la conductividad

Paralelamente a la realización de estos análisis, se procedió a la realización de ensayos físicos y químicos de control de calidad de las pieles, tanto sobre pieles en wet-blue como en crust. Los resultados mostraron que no existen diferencias significativas en las pieles obtenidas con baños reciclados respecto a las obtenidas por el sistema convencional. Así, tanto los ensayos físicos como químicos se encuentran dentro de lo establecido por la norma UNE 59-900.99, Calzado. Calzado de Caballero. Especificaciones y Métodos de Ensayo.

Los beneficios económicos y ambientales incluyen:

- Ahorros en consumos en el proceso piquelado-curtición:
 - 95% del agua
 - 50% de sal
 - 21% de ácidos
 - 14% del cromo
 - 17% de basificantes
- Reducciones alcanzadas en los efluentes:
 - 20% de la conductividad de entrada al desagüe
 - 32% del cromo de entrada al desagüe o al río
- Mantenimiento de la calidad de las pieles

V. CONCLUSIONES

Se verificó la viabilidad del reciclaje de los baños de piquel-curtición, comprobándose que después de siete ciclos el baño se estabiliza, manteniéndose constantes las concentraciones de los parámetros analizados (cloruros, sulfatos, cromo, conductividad y densidad), siendo necesario añadir solo una fracción de reactivos para lograr la concentración deseada. En estas condiciones, se observó que el aspecto de las pieles tras la curtición era normal, no observándose ni diferencias de color ni de aspecto, y que las propiedades físicas y químicas de las pieles curtidas según este procedimiento eran similares a las obtenidas mediante una curtición convencional.

Asimismo, mediante las pruebas de reciclaje de los baños de piquelado-curtición en el laboratorio, se comprobó que, además de realizar un tratamiento de desbaste y decantación para la eliminación de los sólidos, era necesario eliminar las grasas del baño puesto que su acumulación en el baño residual perjudicaba el proceso.

En definitiva, la implementación de la tecnología de recirculación de los baños de piquelado-curtición en las industrias de curtidos tendrá los siguientes beneficios:

- Importante reducción del impacto medioambiental de la actividad industrial realizada debido a la reducción del consumo de agua y del vertido de efluentes.

- Mejora de la competitividad de la empresa, debido a la reducción de costes por el menor consumo de materias primas.
- Mayor respeto al medio ambiente de las empresas de curtidos peruanas

VI. BIBLIOGRAFÍA

1. BANCO MUNDIAL. 1989. The safe disposal of hazardous wastes, the especial needs and problems of developing countries. The World Bank, Washington, D.C. Technical Paper, 93, Vol. 1, Cap. 4.
2. CENTRO DE PRODUCCIÓN DE TECNOLOGÍAS SOSTENIBLES, Sociedad Nacional de Industrias, Bolivia. Guía Técnica de Producción más Limpia para Curtiembres, Bolivia 1997
3. CANTERA, Carlos S. y ANGELINETTI, A. 1982. Tecnología que reducen el consumo de insumos químicos y la carga contaminante de los efluentes de curtiembres. Instituto Nacional de Tecnología Industrial/Cento de Investigaciones de Tecnología del cuero (INTI/CITEC), Buenos Aires. 19 p. CITEC Publicación, 160
4. COLLIVIGNNARELLI, C. Y BARDUCCI, G. 1984. Waste recovery from the tanning industry. Wasate Management & Reserch Journal of the International Solid Wastes and Public Cleasing Association, 2(3): 265-278, Set
5. GOMEZ,C; ABDALA, J. Y LOTITO, J. 1978. Reuso de líquidos residuales de curtiembres. Instituto Nacional de Ciencia y Técnicas Hídricas (INCYTH). Buenos Aires, 1978
6. PNUMA 1991. Introducao ao tratamento de efluentes industrias. Modulo I,II,III. Porto Alegre
7. PNUMA/Industry an Enviromente Office. 1990. Tanneries and enviroment; a technical guide. UNEP. París. 119 p. UNEP Technical Series, 4.
8. Roig M., Martínez M., Segarra O., Ferrer J.,. Recirculación de baños de curtición en las industrias de curtidos. Proyecto Life 00 ENV/E/000498. Instituto Tecnológico del Calzado y Conexas (INESCOP). Uruguay 1995