

VALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS DE UNA CURTIEMBRE PROVENIENTES DE LA ETAPA DE PELAMBRE

Gilberto Salas C.

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

Resumen

En el presente trabajo se presenta un estudio experimental sobre la precipitación y recuperación de proteínas disueltas contenidas en las aguas residuales de una curtiembre, lo que se logra cuando se alcanza su punto isoeléctrico pH entre 4,6 a 5,5 utilizando soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4). La recuperación de la proteína está por encima de 80% y la reducción de DBO en el efluente es superior al 50%.

Palabras claves: Tratamiento de aguas, aguas residuales, aguas residuales de curtiembres.

Abstract

In this paper protein precipitation and recovery potential of leather tanning industry wastewaters were experimentally evaluated. A protein profile for all sources was prepared. Liming was determined to be the most important protein source. Composite samples were made up to assess the protein precipitation applications. Isoelectric pH precipitation yielded around 70% protein removal between the optimum pH interval of 4,6 A 5,5 with use of H_2SO_4 . Very effective means of protein removal providing over 80% efficiency and DBO over 50% efficiency.

Keywords: Waste water tretment, tannery water treatment.

I. INTRODUCCIÓN

El curtido de pieles consiste en transformar la piel de un animal en cuero. Las operaciones de una curtiembre se dividen en cuatro procesos: Ribera, Curtido, Post-curtido y Acabado. Desde el punto de vista ambiental (producción más limpia), las dos primeras son importantes por el volumen y la carga contaminante de los efluentes, y las dos últimas, por la cantidad de residuos sólidos y emisiones de solventes generados en las distintas operaciones para obtener el cuero acabado.

El proceso de ribera¹ comprende las operaciones de recepción de piel, salado o curado, remojo y/o lavado, pelambre, descarnado y dividido. Su objetivo es preparar la piel para el curtido limpiándola y acondicionándola, además de asegurar la humedad requerida para los subsiguientes procesos. Se calcula que alrededor del 50% del consumo de agua de la curtiembres es debido a la etapa de ribera

El objetivo de la operación de pelambre es, por una parte, depilar la piel, eliminando el material hecho de queratina (pelo, raíces de pelo y epidermis); y, por otra, encalar la piel, a fin de hincharla en forma homogénea y prepararla

para el curtido, removiendo al mismo tiempo algunas albúminas, muco-polisacáridos y grasas. De esta forma el pelambre proporciona una mayor apertura a la estructura dérmica, así como más puntos de unión para los curtientes en general. El pelambre se lleva a cabo con sulfuro de sodio (Na_2S) y un álcali como es cal apagada, $Ca(OH)_2$.

En una curtiembre típica, para procesar 1,000 kg de piel salada húmeda, se agrega, en promedio, alrededor de 450 kg de diferentes reactivos químicos. Concluido el proceso, se tiene cerca de: 255 kg de cuero acabado; 40 kg de solventes emitidos a la atmósfera; 380 kg de residuos sólidos y líquidos que contienen reactivos químicos, y 135 kg de agua eliminada por la piel. La gran cantidad de residuos que inevitablemente se genera, exige aplicar medidas que permitan valorizar los residuos. Cabe hacer notar que la valorización de residuos será más fácil, si los flujos de dichos residuos no han sido mezclados, es decir que se los ha mantenido segregados, desde su generación.

Estas medidas de valorización² también permiten reducir tanto el volumen como la carga contaminante del efluente industrial, por lo que, en caso de ser necesaria la instalación

de una planta de tratamiento final, ésta será de menor capacidad, y, por consiguiente, los costos de adquisición y los gastos de operación, serán menores. En general, se estima que una planta de tratamiento final de efluentes líquidos, tiene un costo anual de operación (mantenimiento, reactivos químicos, electricidad, etc.) que fluctúa entre el 10 y el 15% del monto que se requiere para su instalación. Adicionalmente, la aplicación de medidas de valorización permite dar un valor económico a los residuos. Por lo tanto, antes de implementar cualquier sistema de tratamiento final, se debe agotar todas las opciones de PML incluyendo la valorización de residuos.

II. PRECIPITACIÓN SELECTIVA DE PROTEÍNAS

El agua es el disolvente biológico por excelencia. En disolución acuosa, los residuos hidrofóbicos de las proteínas se acumulan en el interior de la estructura, mientras que en la superficie aparecen diversos grupos con carga eléctrica, en función del pH del medio (Figura N° 1)

En torno a los grupos cargados, los dipolos del agua se orientan conforme a la carga eléctrica de cada grupo, de tal manera que la proteína presenta una capa de solvatación³ formada por el agua de hidratación, que es el agua retenida por las cargas eléctricas de la superficie de las proteínas (En color rojo en la figura N° 2). Los AA polares sin carga también se disponen en la superficie, donde interaccionan con el agua mediante puentes de hidrógeno.

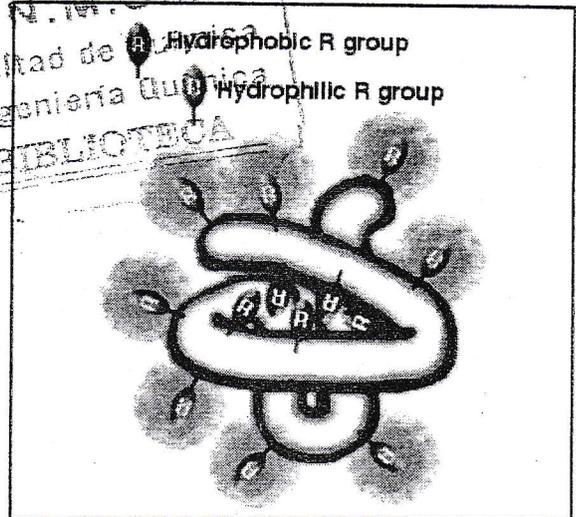


Figura N° 1. Estructura primaria.



Figura N° 2. Estructura terciaria.

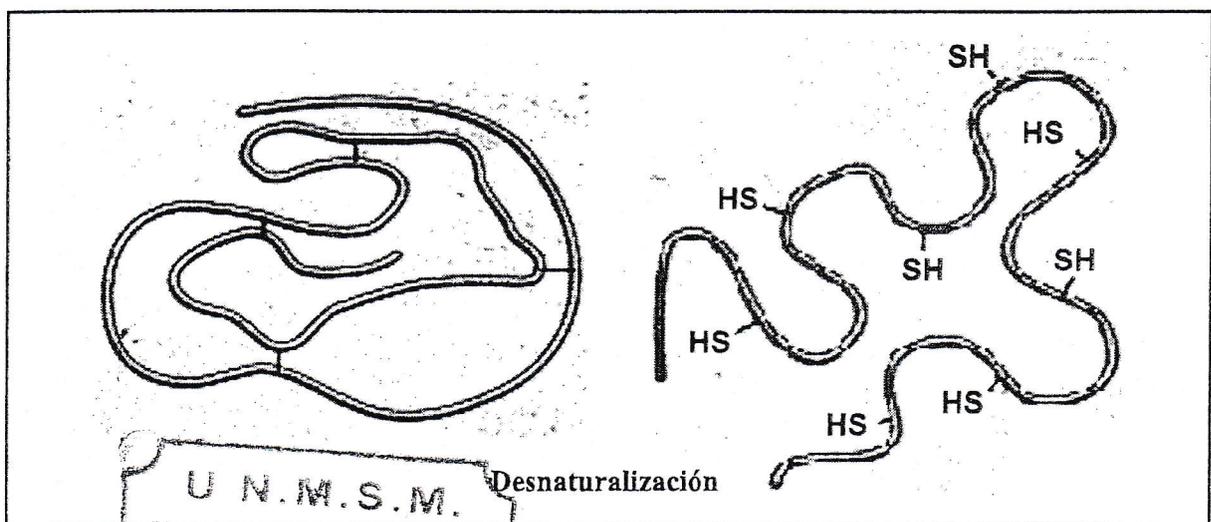


Figura N° 3. Desnaturalización de la proteína.

Cualquier factor que modifique la interacción de la proteína con el disolvente disminuirá su estabilidad en disolución y provocará la precipitación. Así, la desaparición total o parcial de la envoltura acuosa, la neutralización de las cargas eléctricas de tipo repulsivo o la ruptura de los puentes de hidrógeno facilitará la agregación intermolecular y provocará la precipitación. La precipitación suele ser consecuencia del fenómeno llamado desnaturalización. Se llama desnaturalización de las proteínas a la pérdida de las estructuras de orden superior (secundaria, terciaria y cuaternaria), quedando la cadena polipeptídica reducida a un polímero estadístico sin ninguna estructura tridimensional fija (Figura N° 3).

Los agentes que provocan la desnaturalización de una proteína se llaman agentes desnaturalizantes. Se distinguen agentes físicos (calor) y químicos (detergentes, disolventes orgánicos, pH, fuerza iónica). Como en algunos casos el fenómeno de la desnaturalización es reversible, es posible precipitar proteínas de manera selectiva mediante cambios en:

- (1) la polaridad del disolvente
- (2) la fuerza iónica
- (3) el pH
- (4) la temperatura

Efecto del pH sobre la estructura de las proteínas

Las proteínas están formadas por unidades estructurales, en la mayoría de los casos de

a-aminoácidos unidos en secuencias específicas. Las propiedades fisicoquímicas de los aminoácidos son fundamentales para entender la actividad de las proteínas. Los aminoácidos poseen grupos funcionales que les permiten comportarse como ácidos (grupo carboxilo) y como bases débiles (grupo amino).

Los iones H^+ y OH^- desnaturalizan la proteína, pero además de afectar a la envoltura acuosa de las proteínas también afectan a la carga eléctrica de los grupos ácidos y básicos de las cadenas laterales de los aminoácidos. Esta alteración de la carga superficial de las proteínas elimina las interacciones electrostáticas que estabilizan la estructura terciaria y a menudo provoca su precipitación. A un valor específico de pH, el número de protones liberados de un grupo carboxilo primario, de un aminoácido, será igual a la cantidad de protones asociados con el grupo amino primario. A este valor específico de pH, las especies promedio tendrán una carga igual a cero. Este valor de pH representa el punto de neutralidad eléctrica que se conoce como punto isoelectrico⁴.

La solubilidad de una proteína es mínima en su punto isoelectrico, ya que su carga neta es cero y desaparece cualquier fuerza de repulsión electrostática que pudiera dificultar la formación de agregados. Cuando el pH es bajo, los grupos ionizables están protonados, y la carga neta de la proteína es de signo positivo. Cuando el pH es alto, los grupos ionizables están desprotonados, y la carga neta es de signo negativo.

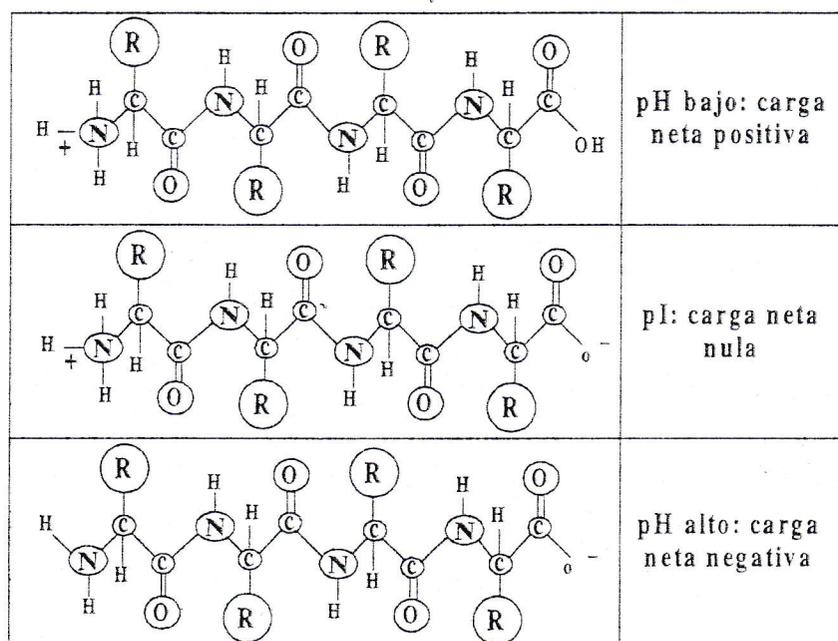


Figura N° 4. Punto isoelectrico.

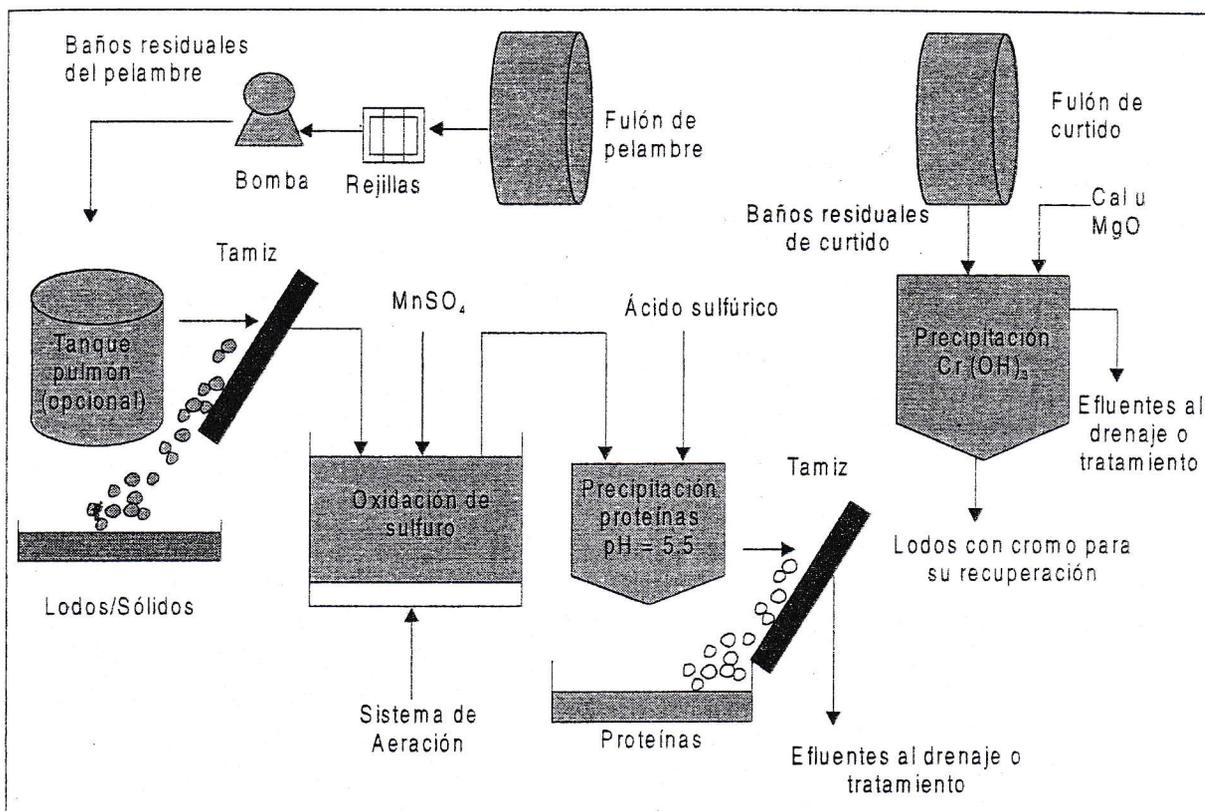


Figura N° 5. Sistema de valorización de aguas residuales de curtiembre.

Entre ambas zonas, habrá un pH en el cual la carga neta de la proteína es nula. Es el pH isoelectrico o punto isoelectrico, y es característico de cada proteína (figura N° 4).

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Una vez oxidado el sulfuro de los líquidos de pelambre, se procede a precipitar las proteínas disueltas⁵ que provienen de las pieles, lo que se logra cuando se alcanza su punto isoelectrico 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 solución oxidada debe bajarse a este valor, usando soluciones de ácido sulfúrico (figura N° 5).

Una vez oxidada la solución de pelambre, se puede proceder a la precipitación de las proteínas disueltas en la solución, mediante la adición de ácido sulfúrico, hasta alcanzar un pH de 5.5. En la práctica, se realizaron tres pruebas, en cada una de las cuales se usó un litro de la solución residual de pelambre (sin destrucción de pelo) oxidada. Para verificar si aún existía sulfuro en la solución, se utilizó papel de acetato de plomo, el cual, después de la inmersión en la solución de pelambre oxidada, no mostró ninguna coloración (caso

contrario se tiñe a café oscuro). El control del sulfuro es imprescindible para evitar la generación de gas venenoso de sulfuro de hidrógeno durante la adición de ácido.

Después de verificar la ausencia de sulfuro, se adicionó lentamente ácido sulfúrico concentrado, con agitación, hasta alcanzar un pH de 5.5. La adición de ácido sulfúrico debe realizarse en forma controlada y con equipo de protección (lentes, protectores de cara, guantes, botas) puesto que se trata de una sustancia altamente corrosiva (debe añadirse el ácido al agua, no al revés). animales y el ser humano.

IV. RESULTADOS

Las cargas contaminantes de la etapa de pelambre provienen principalmente de:

- Constituyentes de la piel en sí, como proteínas, grasas y otros componentes orgánicos distintos al colágeno que aportan a la carga de DBO.
- Pelo, que está compuesto de queratina y es destruido por la acción del sulfuro y de la cal por lo que sus residuos tienen carácter básico y aportan a la carga de DBO y de sólidos suspendidos.

- Grasas, que se encuentran con el tejido adiposo adherido en el lado de la carne de la piel. Durante el pelambre se saponifican parcialmente.
- Sulfuro, anión altamente tóxico que, debido a su carácter reductor en medio acuoso, provoca una drástica disminución del oxígeno disuelto en el agua, lo que afecta a la vida acuática. Cuando a las soluciones acuosas que lo contienen se les baja el pH, se desprende sulfuro de hidrógeno que, al ser inhalado en determinadas concentraciones, puede llegar a ser mortal.
- Cal apagada (hidróxido de calcio), es utilizada por su baja causticidad y bajo costo. Es poco soluble en agua y, debido a que se trabaja con un exceso, siempre quedan sólidos no disueltos que contribuyen al incremento de sólidos suspendidos y a elevar el pH en el efluente.
- Tensoactivos, utilizados como humectantes y agentes de limpieza de cueros, contribuyen a elevar la carga de DQO y la toxicidad del efluente.
- Nitrógeno amoniacal, proviene de las fermentaciones anaeróbicas de las proteínas y por la desaminación de la glutamina y de la aspargina presentes en la estructura del colágeno.
- Alcalinidad, los efluentes del pelambre son altamente alcalinos con pH entre 11 y 12, debido a la cal y al sulfuro. Por su alto valor de pH, los efluentes deben ser neutralizados antes de su descarga, previa eliminación total del sulfuro (por oxidación).

En la tabla N°1 se presenta las descargas específicas en los efluentes de pelambre.

Tabla N° 1. Descargas específicas en los efluentes del pelambre.

Parámetro	
Volumen de agua [m ³ / t piel]	8
Sólidos totales [kg/ t piel]	150
Sólidos suspendidos [kg/ t piel]	7
DBO [kg/ t piel]	10
DQO [kg/ t piel]	20
Nitrógeno total Kjeldahl [kg/ t piel]	2,7

La tabla N° 2 y la figura N° 6 muestran los resultados de las pruebas de precipitación.

Tabla N° 2. Datos obtenidos durante precipitación de proteína.

Prueba	H ₂ SO ₄ [mL]	pH inicial	pH final
1	4	12,5	4,6
2	3,7	12,9	5,2
3	3,9	12,3	5,5

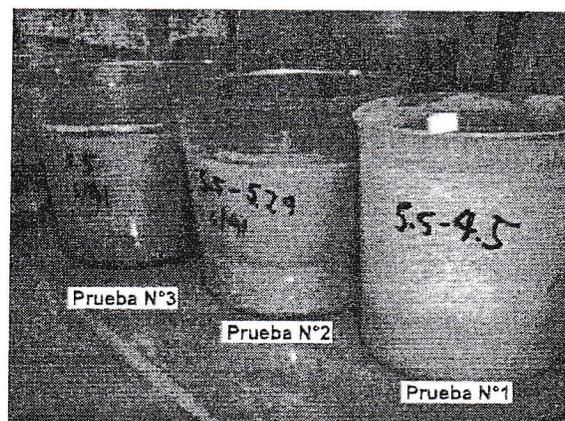


Figura N° 6. Precipitación de proteínas de soluciones de pelambre.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. 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. La importancia de evitar la mezcla de estos efluentes radica en que: los efluentes básicos provenientes del pelambre, que contienen sulfuro, al ser neutralizado con efluentes ácidos provenientes del piquelado, darán lugar a emanaciones de sulfuro de hidrógeno, cuya cantidad y peligrosidad dependerá de la concentración del sulfuro y del pH de la mezcla. Por lo que la segregación de efluentes facilita la recuperación de residuos en forma de productos útiles y a que éstos tengan una mayor pureza.
2. La precipitación de proteínas y su posterior remoción por filtración, puede reducir en un 50% la carga de DBO en el efluente. Más aún, la proteína recuperada puede ser utilizada como abono (por su alto contenido en nitrógeno) o, alternativamente, en la preparación de alimento balanceado para animales. En ambos casos, se debe asegurar que las proteínas no contengan sulfuro y que no se hayan usado aguas de curtido para bajar el pH.

3. Los Beneficios ambientales: son: la reducción de la carga contaminante de materia orgánica (DBO) descargados a los cuerpos receptores y los beneficios económicos.
4. Desde el punto de vista económico, las prácticas de producción más limpia destinadas a minimizar y/o evitar la generación de residuos, además de generar ahorros, son de menor costo si se las compara con los sistemas de tratamiento final de descargas. Estas plantas de tratamiento no conllevan beneficios económicos para las empresas, por el contrario, representan gastos. De ahí la importancia que tiene el agotar las posibilidades de implementar medidas de producción más limpia.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Frendrup W., Danish Technological Institute/Environmental Technology, Practical Possibilities for Cleaner Production in Leather Processing, September, (1999).
2. ONUDI - PNUMA, Manual de Auditoria y Reducción de Emisiones y Residuos Industriales, Informe Técnico N° 7, (1994).
3. www.ehu.es/biomoleculas/PROT/PROT2.htm
4. Wood J., Enzymes and Environment Inc Publishers, 1972.
5. Thorstensen T., Fundamentals of Pollution Control for the Leather Industry.