

ELIMINACIÓN DE SULFUROS POR OXIDACIÓN EN EL TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL DE UNA CURTIEMBRE

Gilberto Salas C.*

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

RESUMEN

En este trabajo se presenta el tratamiento de los sulfuros de los efluentes de la etapa de pelambre en una curtiembre por oxidación con oxígeno, utilizando un catalizador de sulfato de manganeso ($3,2 \text{ mg MnSO}_4/\text{mg S}^{-2}$) en medio alcalino a pH de 13. La concentración de sulfuro, al cabo de 6 horas, estaba muy cerca de los límites máximos permisibles establecidos por PRODUCE para descargas al alcantarillado (límite máximo para sulfuro = 5 mg/L). Puede apreciarse que la concentración de sulfuro se redujo en seis horas de 470 mg/L a 5 mg/L , lo que implica una oxidación de sulfuro de 98,9%. Se usa aproximadamente 60 m^3 de aire por m^3 de efluente tratado.

Palabras clave: Tratamiento de aguas residuales, oxidación de sulfuros en agua de curtiembres, minimización de residuos en curtiembres.

ABSTRACT

In this work is presented sulfide oxidation to sulfate of effluents from the tanning industry. During sulfide oxidation, sulfide bearing liquors can be separated from effluent using air oxidation, catalytic air oxidation, and direct chemical oxidation. This operation controls the release of hydrogen sulfide from beam house wastes and others sulfide bearing effluents pH = 13. Catalytic oxidation is a simple, low-cost technology which used aeration in presence of a manganese catalyst (i.e., $3,2 \text{ mg MnSO}_4/\text{mg S}^{-2}$). After six hours of oxidation the concentration of sulfide is reduce to 98% (470 a 5 mg/L). When used, approximately 60 m^3 of air is needed for each m^3 of effluent. The efficiency of aerator used after sex hours is 98%.

Keywords: Tanning industry, waste water treatment in tannery, typical tannery effluent treatment, treatment of sulfide in tannery industry.

INTRODUCCIÓN

La producción de cuero probablemente sea uno de los procesos industriales que más varía de planta a planta, aún cuando se procese el mismo tipo de piel para un mismo producto en condiciones similares. Se dice, y es cierto, que «el último que define la calidad del cuero es el curtidor».

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 producción se describe en los diagramas de flujo mostrados en la figura N.º 1 y reflejan el trabajo que se realiza en curtiembres típicas que procesan pieles de vacuno.

* E-mail: gsalas@viabcp.com

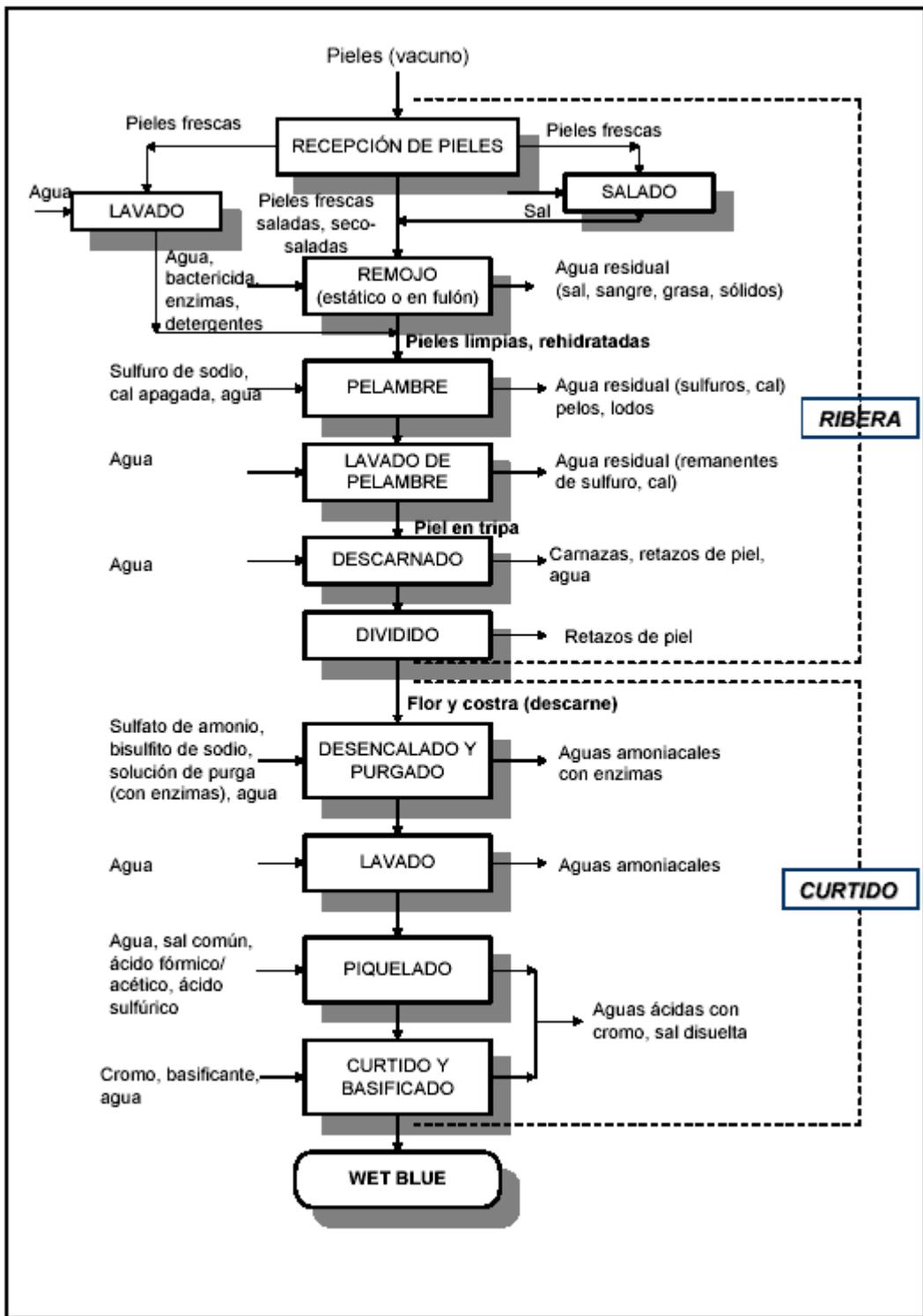


Figura N.º 1. Proceso de producción de cuero.

El proceso de ribera 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 curtiembre es empleado en este proceso.

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.

Convencionalmente, el pelambre se lleva a cabo con sulfuro de sodio (Na_2S) y un álcali que, en la mayoría de los casos, es cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El sulfuro es uno de los principales contaminantes en los efluentes líquidos, además destruye el pelo incrementando sustancialmente la carga orgánica, de ahí la importancia de reducir su consumo y consiguiente descarga.

Debido a que los procesos de producción se realizan en medio acuoso, los principales contaminantes se encuentran en el agua residual. Éstos son: materia orgánica (expresada como DBO o DQO) e inorgánica (expresada como DQO), sólidos suspendidos, sulfuro y cromo. Las descargas hídricas provienen, entre otras, de las operaciones de pelambre conteniendo sulfuros.

Las cargas contaminantes del proceso de pelambre provienen principalmente de:

- Constituyentes de la piel, 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.

El sulfuro y sulfuro ácido (H_2S) están presentes en la solución de pelambre, en menor o mayor cantidad, dependiendo del pH de la solución y de la concentración inicial del sulfuro de sodio. Las condiciones de basicidad o acidez harán que la reacción genere una mayor o menor concentración de estas especies. Mientras más alto sea el pH, existirá mayor concentración de sulfuro y menor de sulfuro ácido y viceversa.

La presencia de sulfuro en la operación de pelambre explica que esta operación, por sí sola, sea responsable de la mayor parte de la toxicidad total del efluente, en la forma de sulfuro, dado que el pH en el agua de pelambre es de 13.

ANTECEDENTES

Los autores^[1,2,3] han desarrollado diferentes alternativas para el tratamiento de un residuo industrial con concentración de sulfuros. Los métodos de tratamiento estudiados se han dividido en dos grupos de técnicas:

- a. Precipitación e insolubilización de los sulfuros por formación de FeS .
- b. Oxidación química.

En el primer caso, se trata de un tratamiento de separación y aislamiento de los sulfuros, hasta la formación de un lodo deshidratable mecánicamente con obtención de un residuo sólido. Dicho sólido exige una gestión adecuada, tal como la inertización y deposición controlada de vertederos de seguridad. Alternativamente permite plantear la aplicación de

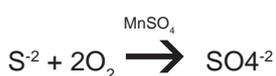
técnicas de recuperación. Éstas se basarían en «stripping» ácido y la posterior recogida del H₂S desprendido.

El segundo conjunto de técnicas permite la eliminación de sulfuros por transformación a azufre elemental insoluble, que es separado de la fase líquida. Este azufre presenta menores riesgos medioambientales y tóxicos que los sulfuros y permite la valorización del residuo, recuperando el azufre mediante lavados químicos y deshidratación. Las posibilidades de los reactivos oxidantes, reductores y precipitantes químicos han sido revisados por los autores^[4,5].

Solución de tratamiento propuesta: Oxidación química mediante oxígeno usando catalizador de sulfato de manganeso

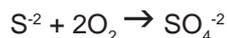
Analizando las características de las diferentes opciones presentadas: precipitación química de los sulfuros con Fe+2, oxidación química mediante permanganato de potasio y oxidación química mediante peróxido de hidrógeno, el autor ha optado por un tratamiento con oxidación por aeración usando catalizador de sulfato de manganeso.

La reacción total:



Los sistemas de oxidación por aeración utilizan el oxígeno del aire como agente oxidante. Al ser el oxígeno un gas relativamente poco soluble en agua, es necesario reponer el oxígeno a medida que se consume para mantener una concentración de oxígeno adecuada y permanente en solución. Para ello es necesario incrementar la velocidad de disolución del oxígeno, lo que se logra aumentando la superficie y el tiempo de contacto de las burbujas de aire con la solución, mediante la producción de burbujas de aire cuyo tamaño sea lo más pequeño posible.

Para oxidar el sulfuro a sulfato la cantidad estequiométrica (teórica) de oxígeno requerida es de 2 g O₂/g S²⁻, de acuerdo a la siguiente reacción:



$$32 \text{ g/mol} + 2 \times 32 \text{ g/mol} = 96 \text{ g/mol}$$

Sin embargo, en la práctica, la dosis de oxígeno necesaria es mucho mayor, dado que depende de varios factores, como la concentración del sulfuro, la temperatura y la eficiencia del sistema de aeración (tamaño de las burbujas y tiempo de contacto). Éste último, en el mejor de los casos, puede variar entre 25-30%. Por este motivo los sistemas de aeración deben ser los más eficientes posibles para reducir los tiempos, uso de insumos y facilitar la oxidación.

El tiempo de reacción puede reducirse considerablemente agregando un catalizador. La cantidad óptima del catalizador debe obtenerse a través de pruebas en cada curtiembre. En el presente trabajo se utilizó como catalizador sulfato de manganeso (MnSO₄).

Es necesario recordar que, para establecer las condiciones de trabajo óptimas, es imprescindible realizar pruebas piloto antes de la implementación a nivel industrial.

PARTE EXPERIMENTAL

Una vez que los efluentes del pelambre han pasado por un tamiz de malla de 0,5 mm, y una buena parte de los sólidos suspendidos ha sido removida, el sulfuro contenido en estos líquidos es oxidado.

Para oxidar el sulfuro contenido en las aguas residuales de pelambre, se diseñó un sistema de aeración conformado por un tanque de aeración. El tanque de aeración tiene un volumen del doble del tamaño de los efluentes a tratar, a fin de evitar rebalses debido a la formación de espuma.

El suministro de aire fue proporcionado por una compresora. A la salida de la misma se instaló un flujómetro previamente calibrado. El flujo de alimentación de aire se mantuvo constante en 0,008 L/s. El aire fue proporcionado por un compresor y fue introducido desde el fondo del tanque de aeración a través de una tubería unida a una placa perforada,

cuyos orificios tienen un diámetro pequeño (alrededor de 0,5 mm), según se muestra en la figura N.º 2 se usa aproximadamente 60 m³ de aire por cada m³ de efluente a tratar.

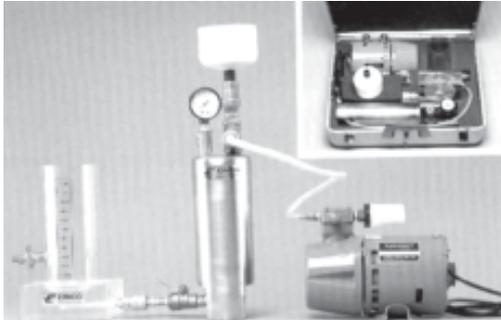


Fig. N.º 2. Equipo de aeración.

La prueba de oxidación se efectuó en soluciones agotadas de pelambre sin destrucción de pelo, las cuales fueron filtradas previamente. El volumen tratado fue de 3 L en un reactor de 6 L. Adicionalmente, se usó antiespumante para eliminar la espuma formada por el sistema de aeración, también se utilizó 2 mg/L de silicona líquida a fin de evitar el rebalse por espumaje. Para la oxidación del sulfuro se empleó sulfato de manganeso (98% de pureza) como catalizador, en una relación de 0,4 kg MnSO₄/m³ de solución de pelambre, 3,2 mg MnSO₄/mg S²⁻.

RESULTADOS

La oxidación se llevó a cabo durante un tiempo de 6 horas, aunque el sulfuro ya estaba casi totalmente oxidado al cabo de 4 horas. La concentración de sulfuro, al cabo de las 6 horas, estaba muy cerca de los límites permisibles establecidos por el Ministerio de la Producción (PRODUCE) para descargas a la alcantarilla (límite para sulfuro = 5 mg/L).

La figura N.º 3 muestra la variación de la concentración de sulfuro en función del tiempo^[6]. Puede apreciarse que la concentración de sulfuro se redujo en seis horas de 470 mg/L a 5 mg/L, lo que implica una oxidación de sulfuro de 98,9%.

Se utilizó el método diferencial de análisis de datos para encontrar la ecuación de la cinética

de la reacción. Este método emplea directamente la ecuación diferencial a ensayar, evaluando todos los términos de la ecuación, incluida la derivada dC_i/dt , y se ensaya la bondad del ajuste de la ecuación con los datos experimentales.

El procedimiento seguido es el siguiente:

1. Graficar los datos de C_A , que representa la concentración de sulfuros en mol/L contra el tiempo de aeración en horas y luego, a ojo, trazar cuidadosamente una curva suave que represente los datos.
2. Determinar la pendiente de esta curva para varios valores de concentración adecuadamente seleccionados. Estas pendientes $dC_A/dt = r_A$ que son las velocidades de reacción para estas concentraciones.
3. Ahora buscar una expresión de velocidad que represente estos datos de C_A , probando una ecuación cinética de orden n , tal como: $-r_A = k C_A^n$.
4. Tomando logaritmos de los dos miembros de la ecuación tendremos:

$$\log [-dC_A/dt] = \log k + n \log C_A$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_y$ \nearrow \uparrow $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_x$
ordenada en el origen pendiente

5. Graficando los datos experimentales y ajustando por mínimos cuadrados a una recta obtenemos la pendiente (n) y la ordenada (k).

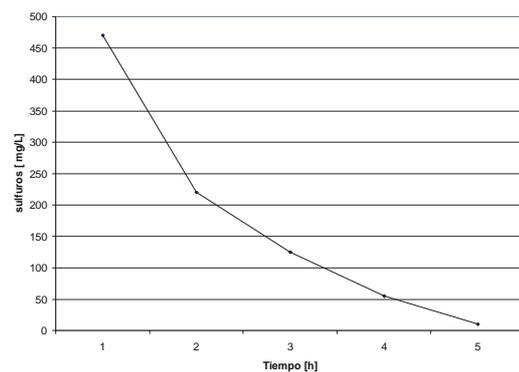


Fig. N.º 3. Muestra la variación de la concentración de sulfuro en función del tiempo.

Los datos se presentan en la siguiente tabla en las columnas 1 y 2.

Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 4	Columna 5
Tiempo h	Concentración C_A , mol S ² /L	Pendiente a partir de figura N.º 4 (dC_A/dt)	$\log (-dC_A/dt)$	$\log C_A$
0	15,7	- 8,6	1,20	1,16
1	14,7	- 5,3	0,93	0,83
2	6,9	- 2,2	0,72	0,58
3	3,8	- 1,3	0,35	0,20
4	1,6	- 0,70	0,12	-0,52

Se trazó cuidadosamente una curva que representa los datos, y a $C_A = 14,7; 6,9; 3,8; \dots$, trazar tangentes a la curva y evaluarlas (ver columna 3). Enseguida se ajustaron estos datos en una cinética de orden n, graficando los datos de columna 4 y 5. La pendiente y la ordenada, al origen de la mejor línea, proporcionan n y k. Por lo tanto, la ecuación de velocidad es:

$$-r_A = -dC_A/dt = 0,5 C_A^{1,05}$$

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De las diferentes alternativas estudiadas para el tratamiento del agua de pelambre de una curtiembre conteniendo sulfuros, la oxidación química por aeración utilizando permanganato de potasio como catalizador para oxidar el sulfuro hasta sulfato, presenta las siguientes ventajas:

- Es el tratamiento que no genera residuo sólido final.
- Permite el seguimiento de la reacción mediante el control de sulfuros.
- Consigue la total eliminación de los sulfuros, todo ello en una etapa de tratamiento.

Para aguas de pelambre con alto contenido de sulfuros se recomienda combinar la precipitación química con la posterior oxidación

de la fase acuosa residual. Ambas técnicas aprovechan las ventajas de sus procesos permitiendo obtener altos rendimientos de eliminación de sulfuros, a costos y tiempos de reacción razonables.

La presente investigación pretende colaborar en la ingeniería de tratamiento de residuos industriales para el control y eliminación de sulfuros de las aguas residuales de una curtiembre.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Abia Aguila, L. *Revista de Ingeniería*. Octubre 03, España, 2003.
- [2] Abia Aguila, L. *Revista Residuos* N.º 72, España, julio 2003.
- [3] Abia Aguila, L. *Revista Química e Industria*. Mayo 2003, España.
- [4] Collivignarelli, C. y Barducci, G. *Journal of international solid wastes and public cleansing association*. Vol. 2, N.º 3, set. 1984, pp. 265-278.
- [5] Bouijan, J. y Bosnic, M. *World leather*. Nov. 1994, pp. 54-60.
- [6] APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 13.th ed., American Public Health Association, New York, 1971.