

MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS DE CROMO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UNA TÉCNICA DE RECICLADO DIRECTO DE LICORES DE PIQUELADO - CURTIDO EN EL PROCESAMIENTO DE PIELS

MINIMIZING CHROME WASTES APPLYING DIRECT RECYCLING OF PICKLING-TANNING LIQUORS IN LEATHER PROCESSING

Ramiro Escalera Vásquez, Luis Arteaga Weill y Rodrigo Vega M.

Centro de Investigaciones en Procesos Industriales - CIPI

Universidad Privada Boliviana

recalera@upb.edu

(Recibido el 25 junio 2013, aceptado para publicación el 10 de agosto 2013)

RESUMEN

Uno de los problemas ambientales confrontados por las curtiembres bolivianas es la emisión de residuos líquidos contaminados con cromo, del cual se desechan significativas cantidades en los procesos convencionales. Aunque este versátil metal pesado juega un rol importante en el metabolismo de plantas y animales, en bajas concentraciones, sus derivados oxidados, Cr(VI), son extremadamente tóxicos. Como alternativa de prevención de la contaminación, se ha realizado una investigación en torno a la aplicación del método de Reciclado Directo de Licores Residuales en la etapa de piquelado - curtido de pieles. Se ha demostrado mediante numerosas corridas experimentales realizadas en laboratorio y en planta, que el reciclaje directo de licores residuales de curtido es técnicamente viable para su implantación en las etapas de piquelado y curtido del proceso de fabricación de cueros al cromo en una curtiembre común. La calidad del cuero terminado no se deteriora con el re-uso directo de los licores de cromo hasta en 10 reciclos. El control del proceso puede realizarse con la medición de parámetros muy simples: La densidad de los licores, la fuerza iónica relacionada con la densidad, el grado de acidez (pH) y la concentración de cromo en los licores residuales. Se generan ahorros importantes en el consumo de reactivos químicos, entre el 9% y el 44%, y sobre todo, en consumo de agua, 77%. La mitigación del impacto ambiental producido por el contenido de Cr(III) en los licores de curtido, se traduce en una disminución de más de 70% de la masa desechada de Cr(III), cuando se usa el reciclado directo, respecto de la masa que se desecha en curtidos normales sin reciclado. La implementación del reciclado directo de licores de cromo es replicable a otras industrias similares, que existen en gran número en Bolivia.

ABSTRACT

Among the environmental problems faced by Bolivian tanneries that use conventional tanning processes is the disposal of significant amounts of wastewater contaminated with trivalent chromium salts. Even though this versatile heavy metal plays an important role in the metabolic pathways of both plants and animals, at low concentrations, its oxidized derivative, Cr(VI), is extremely toxic. As a way of preventing contamination, the operational characteristics and conditions of direct recycling of pickling-tanning liquors were investigated, both at laboratory scale and a medium scale tannery plant. The recycling process can be controlled through the measurement of very simple parameters in spent pickling-tanning liquors: liquor density, ionic strength related with density, pH and chromium concentrations. The process can save important amounts of industrial chemicals, 9-44% and around 77% water. The savings in the amounts of chromium salts result in more than a 70% decrease of the Cr(III) mass, when direct recycling is used instead of the normal tanning process. The finished leather quality does not deteriorate up to 10 recycles. These results show that the application of direct recycling of pickling-tanning liquors is technically and environmentally feasible and can be adopted by similar tanneries existing in Bolivia.

Palabras Clave: Recuperación de Cr(III), Piquelado-Curtido al Cromo, Reciclado Directo, Licores de Cromo.

Keywords: Cr(III) Recovery, Pickling-tanning Process, Direct Recycling.

1. ANTECEDENTES

Las curtiembres de Bolivia forman parte de una cadena priorizada por el Sistema Boliviano de Productividad y Competitividad, por su importancia en el sector manufacturero y su potencial para la exportación. Constituyen una industria tradicional basada en un elevado consumo de agua y productos químicos, con un impacto ambiental que está muy presionado por recientes normas ecológicas, donde los principales actores han asumido compromisos de un gradual ajuste, en un marco de severas restricciones financieras y tecnológicas.

Las curtiembres bolivianas en su generalidad, utilizan el proceso de curtido al cromo para estabilizar las pieles de diferentes géneros animales *i.e.* bovinos (*Bos*), camélidos (*Lama*), avestruces (*Rhea*), caimanes (*Caiman*) y otros.

Usualmente, los efluentes líquidos provenientes de este proceso siguen un tratamiento primario (separación de sólidos), donde los licores residuales del curtido de descarnes se envían a piscinas de decantación de aguas ácidas. De esta manera, las concentraciones de cromo trivalente, Cr(III), en los licores residuales (aproximadamente 3000 mg-Cr/L), exceden con mucho los valores establecidos por las normas bolivianas, 1,0 mg-Cr/L [1].

El impacto ambiental del cromo evacuado desde las curtiembres ha sido objeto de una polémica técnica y científica muy extensa. Aunque los límites legales sobre la disposición de los residuos sólidos que contienen cromo se han relajado en algunos países, las emisiones líquidas permanecen estrictamente controladas en todo el mundo. En la última década, con el avance de los métodos analíticos, se ha detectado la presencia de cromo hexavalente, Cr(VI), en el cuero terminado [2]. Este hecho hace posible suponer que los licores residuales altamente concentrados de Cr(III) contengan también Cr(VI). Los compuestos de cromo son considerados altamente tóxicos para la salud humana. El cromo hexavalente puede causar úlceras en la piel, irritación de la mucosa nasal e irritación del tracto intestinal, además de efectos adversos en los riñones y el hígado. Basados en estudios en humanos y animales, el Cr(VI) y sus compuestos deben considerarse como cancerígenos probables en humanos expuestos mediante la inhalación de polvos [3].

Según Ludvik [4], entre las alternativas de solución al problema planteado, están:

- a) **El enfoque tradicional mejorado - Tratamiento de las aguas residuales “al final del caño”:** Consiste en el tratamiento de los licores libres de sedimentos de las etapas de curtido, con MgO u otra base, para la precipitación química del Cr(III), decantación y posterior disolución del precipitado con H₂SO₄. El cromo así recuperado, como Cr(OH)SO₄, es vuelto a utilizar en la etapa de curtido del proceso.
- b) **El enfoque de consumo exhaustivo de cromo:** Consiste en la activación especial del colágeno con ayuda de ácidos glicoxílicos, aumentando la cantidad de sitios carboxílicos ionizados. Simultáneamente ocurre la activación del cromo con ayuda de ácidos dicarboxílicos, que desplazan el equilibrio del cromo hacia la absorción en el colágeno, lo que permite que cantidades iguales de cromo absorbido en el cuero estén en equilibrio con soluciones de mucha menor concentración de este metal. Esta técnica depende, además, de cuidadosos gradientes de temperatura y pH durante el proceso, lo que exige técnicas de control muy rigurosas. Este método posibilita la absorción de alrededor de 96% de la oferta de cromo en las pieles. Así, los efluentes líquidos alcanzan concentraciones de 10- 40 mg-Cr₂O₃/l, lo que es significativamente mayor a los requerimientos de las normas ambientales bolivianas.
- c) **El reciclado directo de efluentes de cromo:** Consiste en recircular indefinidamente los licores de cromo que salen del curtido previa filtración, adición de las sales consumidas de cromo, ácido y eventualmente sales neutras para mantener la fuerza iónica de la solución original. Este método no requiere de inversiones adicionales, salvo una posible operación de filtrado o decantado eficaz, para evitar la acumulación de impurezas en el proceso. Disminuye considerablemente las sales a utilizar y produce cueros de calidad por lo menos igual a la de los procesos convencionales.

Por la sencillez técnica, la baja incidencia en inversiones adicionales y nuevos costos de operación, se ha decidido en común acuerdo con una empresa local, investigar en laboratorio y planta la variante de reciclado directo de los licores de cromo. Esta opción tiene las ventajas adicionales de reducir el consumo de agua en el proceso y complementarse fácilmente con una pequeña instalación de precipitación de cromo con cal, para satisfacer la exigencia de mantener entre 1 y 35 mg-Cr/L en los efluentes líquidos globales a ser desechados al sistema de alcantarillado [5].

2. EQUIPO, MATERIALES, INSUMOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

2.1 Pruebas de piquelado y curtido en laboratorio

El aparato experimental que se muestra en la Figura 1, consta simplemente de un evaporador rotatorio con capacidad de un litro, cuya salida de vapores fue sellada. El equipo está provisto de un baño termostático y un regulador de velocidad de rotación.

Para simular los procesos de piquelado y curtido se adoptaron las condiciones de operación, las dosificaciones de reactivos, los volúmenes de agua y de solución de ácido fórmico utilizados por la curtiembre para el primer curtido [6]. Estas condiciones son:

Temperatura del baño:	37-38 °C
Tiempo de piquelado:	3 h
Periodo desde la adición de sal de cromo hasta la adición de sal basificante:	1 h
Tiempo de curtido:	12 h

Peso de piel desescalada:	250 g
Volumen de agua:	100 % del peso de piel desescalada = 0,250 litros
Dosis de ácido fórmico:	2 % del peso de piel desescalada = 5 ml
Dosis de sal de cromo:	6% del peso de piel desescalada = 15 g
Dosis de sal común:	8 % del peso de piel desescalada = 20 g
Dosis de sal basificante:	0,8% del peso de piel desescalada = 2 g



Figura 1 - Aparato experimental de escala de laboratorio.

Al término del proceso se midieron los siguientes parámetros:

- Volumen de licor residual (luego de escurrir y prensar el cuero).
- Peso de piel curtida.
- Concentración de sal de cromo en el licor residual, con el método especialmente desarrollado para este fin.
- Concentración de cloruros en los licores residuales, utilizando el método de titulación argentométrica con indicador de cromato de potasio.
- Concentración de sulfatos en los licores residuales, utilizando el método turbidimétrico basado en la precipitación de sulfato de bario y manteniendo la homogeneidad de la suspensión con la adición de una solución de glicerina.
- Concentración de sodio en los licores residuales, a través del método de fotometría de llama.
- Concentración de calcio en los licores residuales, a través del método de Absorción Atómica de Llama.
- pH del licor residual por el método potenciométrico.
- Densidad del licor residual.
- Fuerza iónica de la solución residual por cálculo basado en las concentraciones molares de los iones de sodio, cloruro y sulfato.
- Grado de encogimiento del cuero a 91 °C (temperatura de ebullición en Cochabamba).

Para las siguientes corridas de reciclado de licores, se siguió el procedimiento anterior, reconstituyendo el licor residual con la adición de masas apropiadas de sal de cromo y sal común, de tal manera que se mantengan las ofertas iniciales de ambos reactivos y mantengan también la fuerza iónica de la solución inicial. Las dosis de ácido fórmico y sal basificante se determinaron de manera a mantener los valores recomendados del pH de piquelado (3,2 a 3,5) y el pH del curtido (3,8 a 4,2)

2.2. Pruebas de piquelado y curtido en fábrica

El fulón de planta de capacidad de 1 100 kg de piel se muestra en la Figura.2. Se ejecutaron 10 reciclados (once curtidos). Se siguió el procedimiento normal empleado en planta con las mismas condiciones de un proceso de piquelado y curtido normal, con la diferencia de que la temperatura del proceso aumenta gradualmente hasta 35 °C en el tiempo global de 16 horas, debido a la fricción entre el baño y las pieles.



Figura 2 - Fulón de Planta.

Peso de piel dividida:	400 – 850 kg
Volumen de agua:	100 – 120 % del peso de piel dividida = 400 - 1020 litros
Volumen de solución de ácido fórmico:	100 litros
Concentración de ácido fórmico:	10 - 20%
Dosis de ácido fórmico:	2 % del peso de piel desencalada en el primer curtido. 1,5 – 2 % en los siguientes reciclos.
Dosis de sal de cromo:	6% del peso de piel desencalada en el primer curtido. 2,75% - 5,33% en los siguientes reciclos.
Dosis de sal común:	8 % del peso de piel desencalada en el primer curtido. 1,75 – 5,78 % en los siguientes reciclos.
Dosis de sal basificante:	0,7% del peso de piel desencalada en el primer curtido. 0,6 – 0,69 % en los siguientes reciclos

De igual manera al término del proceso se midieron los mismos parámetros anteriores, excepto el grado de encogimiento de la piel curtida. El método desarrollado [7] utiliza un espectrofotómetro UV-Vis y patrones de licor de curtido, elaborados empleando las mismas sales que se usan en fábrica, tomando como solución de referencia la que contiene los mismos porcentajes de sal de cromo, sal común, reactivo basificante y ácido fórmico. Esta solución se tomó como el 100%. A partir de ella, se elaboraron soluciones del 10%, 14%, 18%, 22%, 26% y 30%.

3. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES

3.1 Pruebas de piquelado y curtido en laboratorio con reciclos

Se realizaron 3 tipos de pruebas: (a) 6 reciclos manteniendo la oferta total de sal común en el piquelado, utilizando piel de la cabeza, (b) 4 reciclos reduciendo entre un 80 y 85% la oferta total de sal común utilizando piel de cuello y (c) 10 reciclos reduciendo la oferta de sal común en 88% utilizando partes de las pieles en forma variada (a manera de reproducir las condiciones más variadas que se pueden presentar en fábrica).

La Figura 3 ilustra el comportamiento de las concentraciones de los iones cloruro, sulfato, sodio, calcio y Cr(III) en la prueba de 6 reciclos. Se puede observar un incremento de las concentraciones residuales de cloruros, sodio y de sulfatos (éstos a una velocidad un poco mayor) y que, a partir del 5° curtido (4° reciclo), los iones se estabilizan. Por otra parte, las concentraciones de calcio y de Cr(III) no presentan variaciones significativas a lo largo de los reciclos. La estabilidad del Cr(III) indica que se produce un consumo de cromo esencialmente constante por parte del cuero.

Según Davis y Scroogie [8], que efectuaron pruebas similares en curtido de cueros con ácido sulfúrico como agente acidificante y una disminución de la oferta de cloruros, se logra el equilibrio en el tercer reciclo. Esos autores comentan que existe una disminución considerable de cloruros y de sodio y un notable incremento de sulfatos, produciéndose un cambio del piquelado basado en cloruros a un piquelado basado en sulfatos. También se comenta el mejor efecto de los sulfatos en el control del hinchamiento comparado con los cloruros.

En el proceso de piquelado con ácido fórmico que utiliza la curtiembre, la única fuente de sulfatos es la sal de cromo y no se puede prescindir de la adición de sal común para obtener un buen control del hinchamiento en los reciclos, por lo tanto, se puede pensar que el piquelado está basado en ambos iones. Por otra parte, se sabe que el ácido fórmico ayuda a la prevención de las deposiciones de cromo sobre la superficie de las pieles debido a su acción enmascaradora.

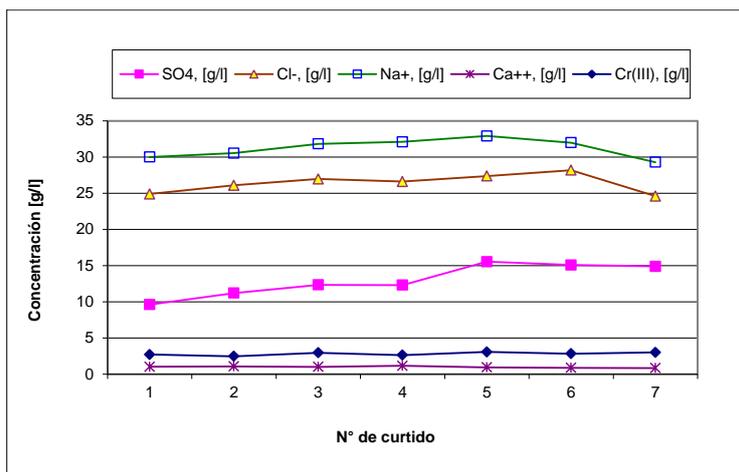


Figura 3 - Concentraciones de sulfato, sodio, cloruro, cromo (III) y calcio en licores residuales de curtidos efectuados en laboratorio después de 6 reciclos.

Davis y Scroogie [8] también comentan que el grado de hinchamiento se controla adecuadamente en cada reciclo si se mantiene la fuerza iónica de las soluciones de las etapas de piquelado y curtido, esto significa que se debe disminuir la oferta de cloruros para compensar el incremento de sulfatos que ocurre en los primeros tres o cuatro reciclos para luego mantener la oferta de sal común.

Con el propósito de establecer la disminución de tal oferta, se realizaron pruebas de piquelado y curtido en cuatro reciclos sobre pieles correspondientes a la zona del cuello. En el primer reciclo se disminuyó la oferta de sal común a 6,4 % del peso de piel dividida, en el segundo y tercero a 6,8 % y en el cuarto a nuevamente a 6,4%. Los resultados se ilustran en la Figura 4. Se puede observar que, aunque la fuerza iónica varía considerablemente, el consumo de Cr(III) se mantiene casi constante. No se observó la sensación gomosa (característica de un mal piquelado), ni manchas de cromo en la piel curtida.

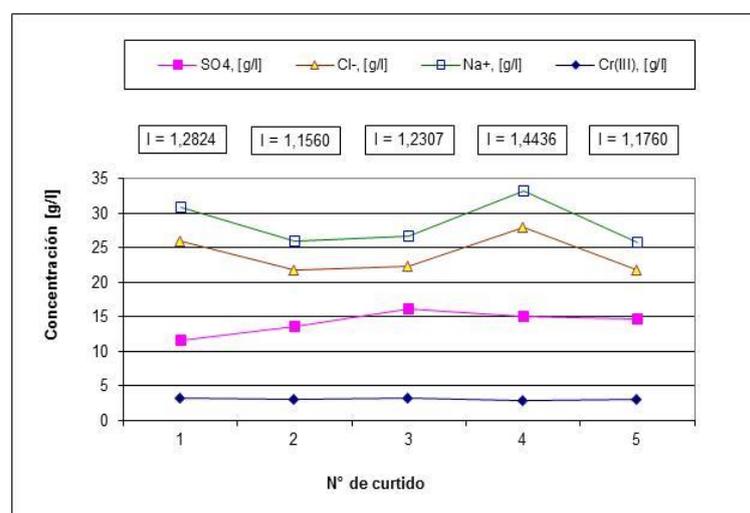


Figura 4 - Concentraciones de sulfato, sodio, cloruro, cromo (III) y calcio en licores residuales de curtidos efectuados en laboratorio después de 4 reciclos.

Finalmente, se realizó una última serie de 10 reciclos, reconstituyendo el licor residual con la adición de masas apropiadas de sal de cromo y sal común, de tal manera que se mantengan las ofertas iniciales de ambos reactivos y también la fuerza iónica de la solución inicial. La oferta total de sal común se mantuvo en un 7% sobre el peso de piel desenchalada (88% de la oferta normal). Las dosis de ácido fórmico y sal basificante se determinaron en función de mantener los valores recomendados del pH de piquelado (3,2 a 3,5) y el pH del curtido (3,8 a 4,2). Los resultados obtenidos pueden observarse en la Figura 5.

MINIMIZACIÓN DE RESÍDUOS DE CROMO...

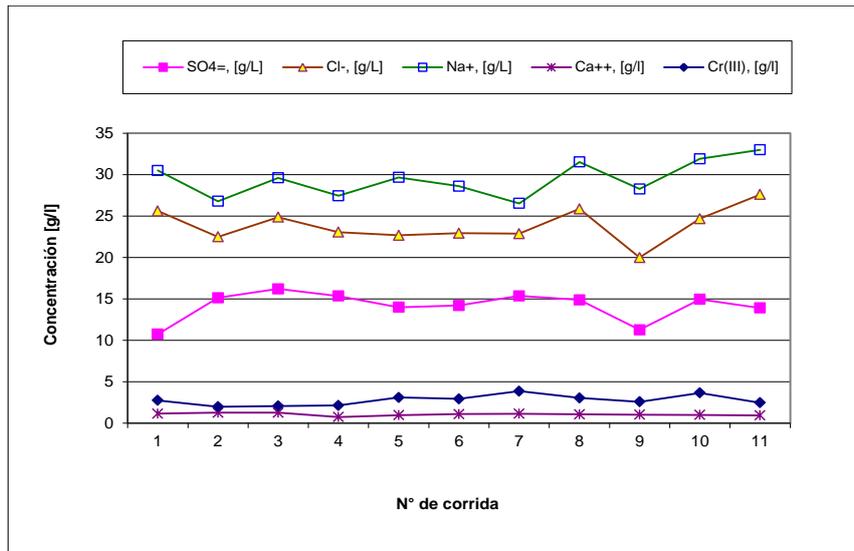


Figura 5 - Concentraciones de sulfato, sodio, cloruro, cromo (III) y calcio en licores residuales de curtidos efectuados en laboratorio después de 10 reciclos.

De manera similar a la primera prueba (ver Figura 3), se observa un incremento de las concentraciones residuales de sulfatos hasta la tercera corrida (2º reciclo), para luego estabilizarse. Las concentraciones de cloruros y sodio se mantienen estables desde el primer ciclo, debido a la disminución de la oferta. Una vez más, las concentraciones de calcio y de Cr(III) no presentan variaciones significativas a lo largo de los reciclos. Los balances de Cr(III) indican que se produce un agotamiento de aproximadamente un 70% en promedio. Cabe hacer notar que en el octavo reciclo se curtió solo un 68% de la carga normal de piel (100 g) y se utilizó un volumen de licor residual de 240 ml, provocando la dilución de las sales y el consiguiente descenso de la fuerza iónica, la densidad y el porcentaje de agotamiento de cromo (64% comparado con el 69% del anterior reciclo). En el noveno reciclo, se curtieron 95 g de piel con un volumen de licor residual de 95 ml y las concentraciones se restablecieron, estas últimas pruebas se efectuaron con el propósito de simular las condiciones de operación de la fábrica. Todas las pieles satisficieron la prueba del hervido sin presentar encogimiento. En forma general se puede observar un comportamiento adecuado de los reciclos, en cuanto se refiere al agotamiento de cromo.

TABLA 1- BALANCE DE AGUA EN RECICLAJE DE LICORES DE CROMO EN PLANTA

Nº curtido- Nº reciclo	Masa de piel curtida, [kg]	Volumen agua baño, [L]	Relación Volumen de agua:masa de piel	Volumen agua añadida, [L]	Volumen licor reciclado, [L]	Volumen licor disponible para reciclo, [L]	Pérdidas de licor, L	% pérdidas
1-0	850	850	100,00%	850	0	670	180	21,18%
2-1	450	670	148,89%	0	670	620	50	7,46%
3-2	850	850	100,00%	230	620	615	235	27,65%
4-3	650	650	100,00%	35	615	600	50	7,69%
5-4	620	680	109,68%	80	600	640	40	5,88%
6-5	450	640	142,22%	0	640	500	140	21,88%
7-6	450	500	111,11%	0	500	340	160	32,00%
8-7	600	740	123,33%	400	340	680	60	8,11%
9-8	400	680	170,00%	0	680	600	80	11,76%
10-9	650	700	107,69%	100	600	650	50	7,14%
11-10	700	700	100,00%	50	650	0	700	100,00%
Volumenes acumulados		7660		1745	5915	5915	1745	
% Ahorro y pérdidas						77,22%	22,78%	

3.2 Pruebas de piquelado y curtido en fábrica con reciclado

Las condiciones de operación de la fábrica son muy variables, tal como se ilustra en la Tabla 1. Es decir, la carga de piel varía ente 400 a 850 kg y el volumen del baño varía entre el 100 y 149 % del peso de la piel dividida. Cuando se trata de cargas altas, es necesario aumentar el volumen del baño para posibilitar el movimiento del fulón. Por otra parte, se aumenta eventualmente mayor masa de agua cuando las pieles se “amarran”.

Estas condiciones variables de volumen de baño diluyen o concentran el contenido de iones residuales en los licores de cromo, tal como se observa en la Figura 6. Por otra parte, existen pérdidas de licor que no se recuperan en cada curtido por malas prácticas, principalmente el escurrimiento de las pieles directamente al desagüe y la variación de la carga de piel por curtir, ocasionando excedentes que no se almacenan para el próximo reciclado y el desecho del licor residual correspondiente al último reciclado. Estas pérdidas suman hasta un 23%, porcentaje que podría disminuirse si se adoptan correcciones a las prácticas mencionadas, sin embargo, aún en estas condiciones se logró un ahorro de agua mayor al 77 %.

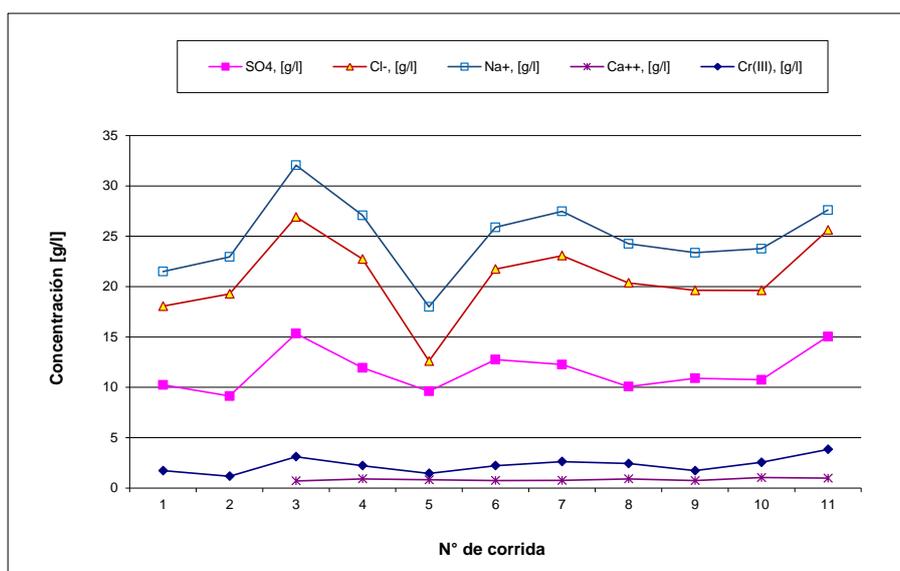


Figura 6 - Concentraciones de sulfato, sodio, cloruro, cromo (III) y calcio en licores residuales de curtidos efectuados en fábrica después de 10 reciclados.

En la Figura 6 también se observa un incremento inicial de las concentraciones de iones hasta el 2° reciclo para luego estabilizarse a excepción del 4° reciclo explicado por las variaciones de la carga de piel. Nuevamente, las concentraciones de Cr(III) se mantienen casi constantes y en los niveles obtenidos en los curtidos de fábrica normales sin reciclado cuyos resultados se ilustran en la Figura 7, lo que indica que se obtienen los mismos porcentajes de agotamiento de Cr(III). En la misma figura también se muestra la variabilidad de las concentraciones de iones en licores residuales de curtidos efectuados en planta, debido a la variabilidad de las condiciones de operación antes mencionadas.

Con estos resultados, se concluye que los reciclados pueden manejarse con las siguientes condiciones de operación:

- (a) Disminución de la oferta de sal común hasta el 7% del peso de la piel dividida, en el primer reciclo.
- (b) Mantenimiento de las ofertas de sal de cromo y ácido fórmico.
- (c) Disminución de la dosis de sal basificante a de 0, 8% a 0, 7 % del peso de piel dividida, lo que permitirá obtener el rango de pH entre 3,8 – 4,2 al final del curtido.
- (d) El licor a ser reciclado debe ser reconstituido con la sal común y el ácido fórmico antes de su presentación a las pieles.
- (e) Se deben mantener todas las otras condiciones empleadas por la curtiembre; es decir, tiempo de piquelado y tiempo de curtido; volumen de baño, temperatura del baño y velocidad de rotación del fulón
- (f) Se deben controlar los siguientes parámetros:
 - i. la concentración de sal de cromo residual mediante el método colorimétrico, desarrollado para este fin;
 - ii. la densidad de la solución de piquelado del primer ciclo, que luego deberá mantenerse constante en los otros reciclados
 - iii. la densidad del licor residual;
 - iv. el pH del licor residual

MINIMIZACIÓN DE RESÍDUOS DE CROMO...

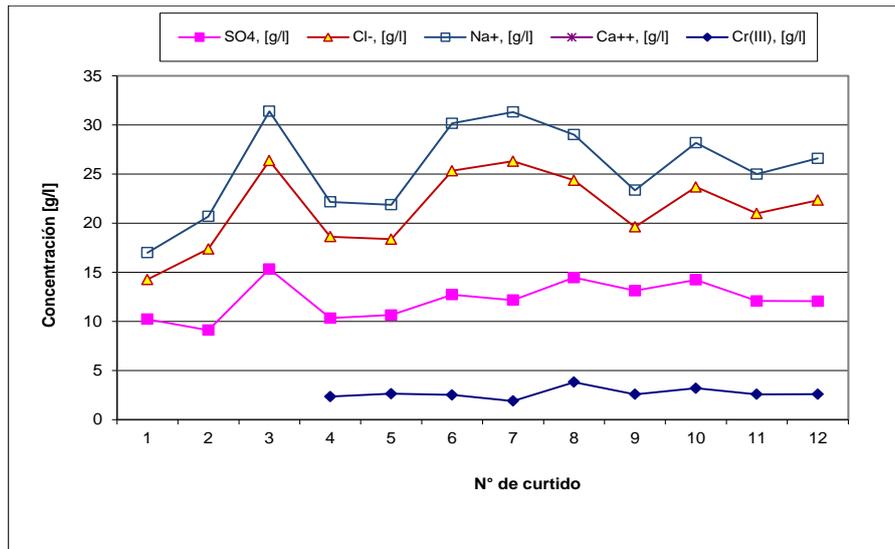


Figura 7 - Concentraciones de sulfato, sodio, cloruro, cromo (III) y calcio en licores residuales de curtidos efectuados en fábrica en curtidos normales.

La Tabla 2 muestra que los ahorros de insumos químicos son bastante significativos, llegando hasta un 44% en el caso de la sal común; 26,5 % para la sal de cromo; 12,4% para el reactivo basicante y 9,2% para el ácido fórmico. Sin embargo, el resultado más importante del estudio, Tabla 3, se relaciona con la disminución de las masas de cromo en los licores residuales, lográndose hasta un 71% respecto de la masa que se desecharía en caso de realizar los curtidos normales sin reciclo. Estos resultados se calcularon considerando que el volumen de licor residual del décimo reciclo no se aprovecha y tampoco se efectúa un tratamiento de precipitación de las sales de cromo. En caso de que se adoptara este tratamiento, se podrían tener porcentajes de disminución mayores al 95%.

TABLA 2A- DATOS DE OPERACIÓN EN RECICLAJE DE LICORES DE CROMO PARA LOS PROCESOS DE PIQUELADO Y CURTIDO EN PLANTA

Nº curtido- Nº reciclo	Masa de piel curtida, [kg]	Masa de sal común añadida, [kg]	[%] sal común	Masa de sal común requerida, [kg]	Masa de sal común ahorrada, [kg]	Masa de sal cromo añadida, [kg]	[%] sal de cromo	Masa de sal de cromo requerida, [kg]	Masa de sal de cromo ahorrada, [kg]
1-0	850	68,0	8,00%			51,0	6,00%		
2-1	450	26,0	5,78%	36,0	10,0	24,0	5,33%	27,0	3,0
3-2	850	46,3	5,45%	68,0	21,7	46,0	5,41%	51,0	5,0
4-3	650	21,0	3,23%	52,0	31,0	23,3	3,58%	39,0	15,7
5-4	620	24,0	3,87%	49,6	25,6	26,6	4,29%	37,2	10,6
6-5	450	24,2	5,38%	36,0	11,8	19,7	4,38%	27,0	7,3
7-6	450	15,7	3,48%	36,0	20,4	18,2	4,04%	27,0	8,8
8-7	600	33,3	5,55%	48,0	14,7	28,9	4,82%	36,0	7,1
9-8	400	7,0	1,75%	32,0	25,0	11,0	2,75%	24,0	13,0
10-9	650	30,0	4,62%	52,0	22,0	31,0	4,77%	39,0	8,0
11-10	700	32,1	4,59%	56,0	23,9	28,0	4,00%	42,0	14,0
Masa ahorrada, kg				465,6	206,0			349,2	92,5
% ahorro					44,25%				26,49%

TABLA 2B- DATOS DE OPERACIÓN EN RECICLAJE DE LICORES DE CROMO PARA LOS PROCESOS DE PIQUELADO Y CURTIDO EN PLANTA

N° curtido- N° reciclo	Masa de piel curtida, [kg]	Masa de ácido fórmico añadida, [kg]	[%] ácido	Masa de ácido fórmico requerida, [kg]	Masa de ácido fórmico ahorrada, [kg]	Masa de basificante añadida, [kg]	[%] basif.	Masa de basf. requerida, [kg]	Masa de basf. ahorrada, [kg]
1-0	850	17,0	2,00%			6,0	0,71%		
2-1	450	6,5	1,44%	9,0	2,5	3,0	0,67%	3,2	0,18
3-2	850	17,0	2,00%	17,0	0,0	5,0	0,59%	6,0	1,00
4-3	650	11,0	1,69%	13,0	2,0	4,0	0,62%	4,6	0,59
5-4	620	12,2	1,97%	12,4	0,2	6,0	0,97%	4,4	-1,62
6-5	450	8,0	1,78%	9,0	1,0	3,0	0,67%	3,2	0,18
7-6	450	8,0	1,78%	9,0	1,0	3,0	0,67%	3,2	0,18
8-7	600	11,0	1,83%	12,0	1,0	0,0	0,00%	4,2	4,24
9-8	400	7,0	1,75%	8,0	1,0	2,5	0,63%	2,8	0,32
10-9	650	12,0	1,85%	13,0	1,0	4,5	0,69%	4,6	0,09
11-10	700	13,0	1,86%	14,0	1,0	5,0	0,71%	4,9	-0,06
Masa ahorrada, kg		105,7		116,4	10,7			41,1	5,08
% ahorro					9,19%				12,37%

TABLA 3- MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS DE Cr(III) EN PLANTA

N° curtido- N° reciclo	Volumen agua baño, [L]	Pérdidas de licor, [L]	Concentración de cromo en licor residual, [g-Cr(III)/L]	Masa de Cr(III) en licor residual con reciclos, [kg Cr(III)]	Masa de Cr(III) en licor residual sin reciclos, [kg Cr(III)]
1-0	850	180	1,727	0,311	1,468
2-1	670	50	1,171	0,059	0,785
3-2	850	235	3,108	0,730	2,642
4-3	650	50	2,217	0,111	1,441
5-4	680	40	1,455	0,058	0,989
6-5	640	140	2,221	0,311	1,421
7-6	500	160	2,62	0,419	1,310
8-7	740	60	2,431	0,146	1,799
9-8	680	80	1,727	0,138	1,174
10-9	700	50	2,554	0,128	1,788
11-10	700	700	3,831	2,682	2,682
Volumenes y masa acumuladas	7660	1745		5,09	17,50
% Mitigación		77,22%			70,90%

3.3 Calidad del cuero obtenido

Para establecer si existen diferencias en la calidad de los cueros acabados que fueron fabricados con reciclos de licores de cromo, se procedió a realizar una comparación de calidad en la que se midieron dos propiedades físicas: el porcentaje de elongación y la resistencia al desgarre.

Una piel se dividió en dos mitades a través de un corte longitudinal. Una de las mitades se curtió con el procedimiento normal (sin reciclo) y la otra mitad se curtió en el 10° reciclo. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos en muestras de tres diferentes partes de la piel: el lomo, el cuello y la verija. Se puede apreciar que no existen diferencias significativas en ambas propiedades y que la calidad del cuero terminado no se ve afectada por el reciclado de licores de cromo.

TABLA 4 - RESULTADOS DE PRUEBAS FÍSICAS EN CUERO NAPA NEGRO

PARAMETRO	10 Reciclo			Curtido Normal		
	Lomo	Cuello	Verija	Lomo	Cuello	Verija
Elongación, (%)	60	49	45	58	52	57
Resistencia al Desgarre, (N)	39,2	35,1	43,0	36,1	41,0	45,8

Por otra parte, los operadores de la curtiembre no percibieron defectos o diferencias en la calidad de los cueros terminados, aunque se comentó, en algunos lotes, sobre un incremento de la firmeza del *wet-blue*, observada en la etapa del rebajado de las pieles. Todos los cueros producidos con la aplicación del reciclado directo, ya fueron comercializados y distribuidos.

Considerando los antecedentes teóricos, experiencias anteriores en otros países y los resultados experimentales de este estudio, se puede afirmar que el reciclado directo de licores residuales de cromo es técnicamente viable para ser aplicado en la empresa y en otras curtiembres tanto pequeñas como grandes.

3.4 Pruebas de sedimentabilidad de los licores residuales de planta

La Tabla 5 muestra los resultados de los sólidos sedimentables en licores de curtido obtenidos de fábrica. El tiempo de sedimentación adoptado fue de 3 - 5 horas. Se obtuvieron valores entre 30 y 60 mL/L (3% al 6% del volumen del licor) y se observó que los licores ya eran muy transparentes. Si se considera que los licores se reciclan después de 24 horas, éstos estarán retenidos en el sedimentador durante ese tiempo, lo cual favorecerá la compactación de los sólidos sedimentados, disminuyendo su volumen. Por consiguiente, se adopta el valor de 50 mL/L (5% del volumen del licor) como parámetro para diseñar la zona de lodos del decantador. Por otra parte, no es necesario filtrar los licores por la insignificante concentración de la turbiedad del licor decantado.

TABLA 5- RESULTADOS DE PRUEBAS DE SEDIMENTABILIDAD DE LICORES RESIDUALES DE CURTIDO

Muestra de licor	Tiempo de sedimentación, h	Sólidos suspendidos, mL/L
Curtido 1	5	60
Curtido 2	3	50
Curtido 3	3	30
Curtido 4	5	30
Curtido 5	5	40

3.5 Pruebas de determinación del pH de precipitación del Cr(III) con sal basificante

Para determinar la dosificación de sal basificante necesaria y el pH requerido para una óptima precipitación del Cr(III) contenido en los licores residuales que no se podrán reciclar (aproximadamente un 20 a 25 % de licor excedente proveniente tanto del curtido mismo como de los rodillos del prensado de pieles y del propio escurrido natural), se realizaron pruebas de precipitación de licores de cromo utilizando la sal basificante (compuesta mayormente por CaCO_3) proporcionada por la curtiembre y se ajustó el pH con solución de NaOH. Se tomó un tiempo de sedimentación de 3 horas y se midió el volumen de sedimentos en conos Imhoff. Los resultados obtenidos fueron: 1,2 g/L de sal basificante y un pH de 9,5, con un volumen de sólidos de 60 mL/L (6%), quedando una solución clara prácticamente incolora.

4. CONCLUSIONES

- Se ha demostrado mediante numerosas corridas experimentales realizadas en laboratorio y en planta, que el reciclaje directo de licores residuales de curtido es técnicamente viable para su implantación en las etapas de pielado y curtido del proceso de fabricación de cueros al cromo en una curtiembre común.
- La calidad del cuero terminado no se deteriora con el re-uso directo de los licores de cromo hasta en 10 reciclados.
- El control del proceso puede realizarse con la medición de parámetros muy simples: La densidad de los licores, el grado de acidez (pH) y la concentración de cromo en los licores residuales mediante el método espectrofotométrico exacto y preciso, con ayuda del cual se ha diseñado y construido un colorímetro confiable para su utilización en planta.
- Se generan ahorros importantes en el consumo de reactivos químicos y sobretodo en consumo de agua.

- (e) La mitigación del impacto ambiental producido por el contenido de Cr(III) en los licores de curtido, se traduce en una disminución de más de 70% de la masa desechada de Cr(III) cuando se usa el reciclado directo, respecto de la masa que se desecha en curtidos normales sin reciclado.
- (f) La implementación del reciclado directo de licores de cromo es replicable a otras industrias similares, que existen en gran número en Bolivia.

5. REFERENCIAS

- [1] Ley del Medio Ambiente N° 1333, Reglamento en materia de contaminación hídrica, 1992, p.198.
- [2] S. Rydin (2002). *Investigation of the Content of Cr(VI) and Cr(III) in Leather Products on the Danish Market. Survey of Chemical Substances in Consumer Products*. [Online] Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency. Available: <http://www.mst.dk/NR/ronlyres/7D849569-DDCA-4DDE-BDD7-B4BD996F4B95/0/3.pdf>. [Accessed 4 July 2013].
- [3] *Technical Fact Sheet for Chromium Hazards and Alternatives*. EPA 905-5-00-27, USA, 2000, p.1. [Online] Available: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=PI00A9S9.PDF>. [Accessed 4 July 2013].
- [4] J. Ludvik. *Chrome Management in the Tanyard*. (2000). United Nations Industrial Development Organization, (Report US/RAS/92/120/11-51)
- [5] M. Bosnic et al. *Pollutants in Tannery Effluents - Definitions and Environmental Impact - Limits for Discharge into Water Bodies and Sewers*. United Nations Industrial Development Organization, 2000.
- [6] L. D. Valenzuela. "Informe de la Práctica Realizada en el Área de Producción de la Empresa Curtiembre Valenzuela." Trabajo Final de Grado, Universidad Privada Boliviana, 2002.
- [7] C. R. Escalera et al. "Desarrollo y validación de un método espectrofotométrico/colorimétrico para la determinación de cromo (III) en licores residuales de piquelado-curtido." *Investigación & Desarrollo*, vol. 6, 2006, pp. 95-104.
- [8] M. H. Davis and J. G. Scroggie, J. G., "Theory and Practice of Direct Chrome Liquor Recycling." *Das Leder*, vol. 31, 1980, pp. 1-8.