

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**“TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO DE  
CURTIDO EN PIELES POR PROCESOS FÍSICO-QUÍMICO DE LA  
CURTIEMBRE DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNA-  
PUNO”**

**TESIS**

**PRESENTADA POR:**

**PORTADA MAMANI ALBERTO**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PUNO – PERÚ**

**2016**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO DE  
CURTIDO EN PIELS POR PROCESOS FÍSICO-QUÍMICO DE LA  
CURTIEMBRE DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNA-  
PUNO”**

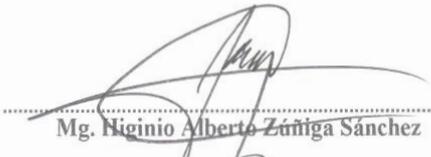
**TESIS PRESENTADA POR:**

**PORTADA MAMANI ALBERTO**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE: INGENIERO QUÍMICO**

**FECHA DE SUSTENTACIÓN: 29 DE DICIEMBRE DE 2016**

**APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:**

<b>PRESIDENTE</b>	:	 Mg. Niginio Alberto Zúñiga Sánchez
<b>PRIMER MIEMBRO</b>	:	 M.Sc. Salomón Tito León
<b>SEGUNDO MIEMBRO</b>	:	 M.Sc. Ciro Hernán Vera Alatriza
<b>DIRECTOR DE TESIS</b>	:	 M.Sc. Roger Huanqui Pérez

**AREA:** PROCESOS INDUSTRIALES

**TEMA:** TRATAMIENTO DE AGUAS

**LÍNEA:** INGENIERIA DE PROCESOS

## DEDICATORIA

Dedico este trabajo de tesis principalmente a Dios por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación. A mi esposa Cruz Chaiña Francisca con mucho amor, quien me apoyo y alentó para continuar, cuando parecía que me iba a rendir, por su respaldo y porque me enseñó que siempre hay una luz al final del camino. A mis hijos Yerald y Leonard. A Mi madre la señora Petrona Mamani M. a pesar de nuestra distancia física que desde el cielo guía mi camino. A mi padre por la confianza brindada. A mis hermanos que creyeron en mí, a mi tío Gregorio Hurtado. Para ellos es esta dedicatoria de tesis, pues es a ellos a quienes se las debo por su apoyo incondicional.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional del Altiplano Puno, Facultad de Ingeniería Química.

A mi esposa Francisca Cruz Chaiña de manera especial, gracias por tu comprensión, tu apoyo y amor infinito y darme esa fuerza para poderme, titularme como Ingeniero Químico.

Debo de agradecer al Ing. Rolando Jara H. por su apoyo y consejos en la elaboración de esta tesis, al Ing, Roger Huanqui en calidad de director de la tesis, sobre todo al Ing, Jhon Hurtado por darme la idea que podía graduarme como Ingeniero.

Sin dejar de lado un eterno agradecimiento a mis padres, a todos mis hermanos que de una y otra manera son la razón por la cual me vi en este punto de mi vida, a puertas del título profesional tan anhelado.

A quienes me guiaron y colaboraron en el presente trabajo.

## ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	
INTRODUCCIÓN	
CAPÍTULO I.....	15
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA, ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN.....	15
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	15
1.1.1. Problema.....	16
1.2. ANTECEDENTES.....	17
1.2.1. A nivel nacional.....	17
1.2.2. A nivel internacional.....	19
1.3. OBJETIVOS.....	20
1.3.1. Objetivo general.....	20
1.3.2. Objetivos específicos.....	20
1.4. JUSTIFICACIÓN.....	21
1.4.1. Justificación tecnológica.....	21
1.4.2. Justificación económica.....	21
1.4.3. Justificación ambiental.....	22
1.4.4. Justificación académica.....	23
CAPÍTULO II.....	24
MARCO TEÓRICO, CONCEPTUAL E HIPÓTESIS.....	24
2.1. MARCO TEÓRICO.....	24
2.1.1. Estructura de la piel.....	24
2.1.1.1. Clasificación de las pieles.....	25
2.1.2. Cromo.....	26
2.1.2.1. Características fisicoquímicas del cromo.....	26
2.1.2.2. Usos del cromo.....	27
2.1.2.3. Efectos del cromo en la salud y el medio ambiente.....	28
2.1.3. Sulfuros.....	29
2.1.3.1. Características fisicoquímicas del sulfuro.....	30
2.1.3.2. Uso de los sulfuros.....	31
2.1.3.3. Efectos de los sulfuros en la salud y el medio ambiente.....	31

2.1.4. Curtido de pieles.....	32
2.1.4.1. Operaciones fundamentales en el proceso productivo de cueros.....	33
2.1.4.2. Clasificación de los curtientes.....	42
2.1.4.3. Pruebas de curtido.....	43
2.1.5. Aguas residuales.....	45
2.1.5.1. Tipos de aguas residuales.....	46
2.1.6. Aguas residuales de curtiembre.....	47
2.1.7. Desechos sólidos de la curtiembre.....	48
2.1.8. Tratamientos de aguas residuales.....	49
2.1.8.1. Tratamientos físico-químicos.....	50
2.1.8.2. Tratamiento por sistemas biológicos.....	52
2.1.9. Tratamiento de las aguas residuales de curtiembre.....	55
2.1.9.1. Electrocoagulación.....	55
2.1.9.2. Coagulación química.....	55
2.1.9.3. Procesos de oxidación.....	59
2.1.9.4. Para el Tratamiento de lodos.....	60
2.2. MARCO CONCEPTUAL.....	61
2.2.1. Aguas residuales.....	61
2.2.2. Aguas residuales de curtido.....	61
2.2.3. Curtido de pieles.....	61
2.2.4. Tratamiento.....	61
2.2.5. Remoción.....	61
2.2.6. Precipitación química.....	62
2.2.7. Coagulación.....	62
2.2.8. Floculación.....	62
2.2.9. pH.....	62
2.2.10. Demanda química de oxígeno (DQO).....	62
2.2.11. Demanda bioquímica de oxígeno (DBO).....	63
2.2.12. Sólidos totales.....	63
2.2.13. Sistemas físico-químicos.....	63
2.3. HIPÓTESIS.....	63
2.3.1. Hipótesis general.....	63
2.3.2. Hipótesis específica.....	64
CAPÍTULO III.....	65
METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....	65
3.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS.....	65
3.1.1. Materiales.....	65

3.1.2. Equipos.....	66
3.1.3. Reactivos.....	66
3.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	67
3.2.1. Aguas residuales de curtido.....	67
3.2.2. Caracterización de las aguas residuales de curtido.....	67
3.2.2.1. Determinación de pH.....	67
3.2.2.2. Determinación de sólidos totales (ST).....	67
3.2.2.3. Determinación de sulfuros.....	68
3.2.2.4. Determinación de cromo (III).....	68
3.2.3. Tratamiento de las aguas residuales de curtido a escala de laboratorio.....	68
3.2.3.1. Tratamiento de las aguas residuales de remojo.....	68
3.2.3.2. Tratamiento de efluentes de pelambre.....	71
3.2.3.3. Tratamiento de los efluentes de curtido por precipitación.....	72
3.2.3.4. Determinación de la velocidad inicial de sedimentación de lodos.....	73
CAPÍTULO IV.....	74
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	74
4.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES.....	74
4.2. TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES.....	75
4.2.1. Etapa de remojo.....	75
4.2.1.1. Ensayos de coagulación – floculación de los efluentes de remojo.....	75
4.2.2. Etapa de pelambre.....	78
4.2.3. Etapa de curtido.....	80
4.2.3.1. Influencia de la dosificación del agente precipitante.....	80
4.2.3.2. Influencia del pH.....	84
4.2.3.3. Influencia del tiempo.....	87
4.3. TRATAMIENTO DE LOS LODOS GENERADOS EN EL PROCESO.....	90
4.3.1. Velocidad y caracterización inicial de sedimentación de lodos en el proceso... ..	90
CONCLUSIONES.....	94
RECOMENDACIONES.....	95
BIBLIOGRAFÍA.....	96
ANEXOS.....	101

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura de la piel.....	24
Figura 2. Producción de compost.....	46
Figura 3. Clasificación de los tratamientos de aguas convencionales.....	49
Figura 4. Tratamientos de aguas mediante tecnologías emergentes.....	50
Figura 5. Instalación experimental para el ensayo de coagulación.....	69
Figura 6. Diagrama del proceso de coagulación-floculación.....	71
Figura 7. Efecto del tiempo en la remoción de ST.....	78
Figura 8. Variación de la concentración de sulfuros en función del tiempo.....	79
Figura 9. Efecto de la concentración de NaOH en la remoción de Cr(III).....	82
Figura 10. Efecto de la concentración de NaOH en la remoción de ST.....	83
Figura 11. Efecto del pH en la remoción de Cr(III).....	85
Figura 12. Efecto del pH en la remoción de ST.....	86
Figura 13. Efecto del tiempo en la remoción de Cr(III).....	89
Figura 14. Efecto del tiempo en la remoción de ST.....	89
Figura 15. Altura de la posición de la interfase a diferentes tipos para las diferentes concentraciones de lodo de proceso.....	91
Figura 16. Probeta para el ensayo de sedimentabilidad.....	92
Figura 17. Determinación de velocidad de sedimentación de los lodos.....	92
Figura 18. Velocidad de sedimentación (m/s) en función de la concentración de sólidos en la mezcla (mg/L).....	93

**ÍNDICE DE TABLAS**

	Pág.
Tabla 1. Operación de raspado.....	41
Tabla 2. Típicas cantidades de desechos sólidos producidos en las curtiembres.....	48
Tabla 3. Características de las aguas residuales del proceso de curtido.....	74
Tabla 4. Determinación de la dosis óptima y pH para la coagulación-floculación del efluente de remojo.....	76
Tabla 5. Remoción de ST a distintos tiempos de tratamiento.....	77
Tabla 6. Remoción de sulfuros a distintos tiempos de tratamiento.....	79
Tabla 7. Remoción de Cr(III) y ST a distintas concentraciones de NaOH.....	81
Tabla 8. Remoción de Cr(III) y ST a distinto pH.....	84
Tabla 9. Remoción de Cr(III) y ST a distintos tiempos.....	88
Tabla 10. Altura de la posición de la interfase a diferentes concentraciones.....	91
Tabla 11. Velocidades de sedimentación a diferentes concentraciones de lodo.....	92

**TABLA DE ABREVIATURAS**

<b>ST</b>	: sólidos totales.
<b>SST</b>	: sólidos suspendidos totales.
<b>DQO</b>	: demanda química de oxígeno.
<b>DBO</b>	: demanda bioquímica de oxígeno.
<b>LMP</b>	: límites máximos permisibles.
<b>OWAS</b>	: Ovako Working Analysis System (Sistema de análisis de trabajo Ovako).
<b>REBA</b>	: Rapid Entire Body Assessment (Evaluación rápida de todo el cuerpo).
<b>SSV</b>	: sólidos en suspensión volátiles.
<b>VCO</b>	: velocidad de carga orgánica.
<b>TIR</b>	: tasa interna de retorno.
<b>VPN</b>	: valor presente neto.
<b>MLSSV</b>	: sólidos en suspensión volátiles en el licor mezcla.
<b>TKN</b>	: total Kjeldahl nitrógeno.
<b>SBR</b>	: sequencing batch reactor (Reactor discontinuo de secuenciación).
<b>UASB</b>	: Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Manta anaeróbica de lodo de flujo ascendente).
<b>UAFBR</b>	: Upflow Anaerobic Fixed Biofilm Reactor (Reactor anaeróbico fijado del biofilm del flujo ascendente).

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizó el tratamiento de las aguas residuales de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-PUNO, se estableció las condiciones más adecuadas para llevar a cabo el tratamiento físico-químico de las principales aguas residuales de curtiembre: remojo, pelambre y curtido de modo que se obtenga un agua residual con concentraciones que cumpla la norma en cuanto a sólidos totales, sulfuro y cromo. Para ello se determinó las condiciones óptimas para la coagulación y posterior floculación de las aguas residuales de remojo utilizando  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , los porcentajes de remoción de sólidos totales (ST) fue del 98.78 %. El tratamiento de aguas residuales de pelambre se realizó aireando la muestra utilizando como catalizador sulfato de manganeso ( $\text{MnSO}_4$ ) para la oxidación de sulfuros, consiguiéndose oxidar los sulfuros de las aguas residuales en un 91.45%. Las aguas residuales del proceso de curtido fueron tratadas con soluciones de NaOH, lográndose remover las concentraciones de cromo (III) y sólidos totales (ST) en un 96.22% y 73.65% respectivamente. En la estabilización de los lodos se pudo observar que la velocidad de sedimentación depende de la concentración de lodos, para una concentración de lodos de 6.62 g/L la velocidad de sedimentación fue 0.276 cm/min.

**PALABRAS CLAVES:** Curtido de pieles, aguas residuales de curtido, tratamiento, remoción, precipitación química, cromo, sólidos totales, sulfuros.

## ABSTRACT

In the present work of investigation of the treatment of wastewater of tannery from the Faculty of Chemical Engineering of the UNA-PUNO, it was established to settled down the most suitable conditions to carry out the physico-chemical treatment of main wastewater of tannery: soaking, mop of hair and tanning so that way we can obtain wastewater with concentrations that meets the standards of solids, sulfur and chromium. For it was determined the optimum conditions for the coagulation and later flocculation of the wastewater of soaking using  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , the percentage of total solid removal (TS) was of 98.78%. The wastewater treatment of mop of hair was realized airing the sample using as catalytic manganese sulfate ( $\text{MnSO}_4$ ) for the sulfide oxidation, getting to oxidize the sulfides of wastewater in 91.45%. The wastewater of tanning process were treated with solutions of NaOH, getting and removing the concentrations of chromium (III) and total solids in 96.22% and 73.6%. In the stabilization of sludge, you could observe the speed of the sedimentation rate depends on the concentration of sludge, for a concentration of sludge of 6.62 g/L the speed of the sedimentation was 0.276 cm/min.

**KEYWORDS:** Tanning skins, wastewater of tanning, treatment, removal, chemical precipitation, chromium, total solids, sulfides.

## INTRODUCCIÓN

La escasez de agua en cantidad y calidad representa un problema que afronta el mundo, siendo de preocupación mundial ya que es vital para la supervivencia de los seres vivos (Soto et al., 2004; Lédó et al., 2009). Por otro lado, la descarga de contaminantes industriales tóxicos en el ambiente acuático tiene efectos adversos en la calidad del agua (Fonseca et al., 1997). Los metales pesados bajo su forma iónica son descargados a ríos y mares provenientes de la industria metal mecánica, curtiembre, fotografía, baterías y metalurgia sin el debido control ambiental (Navarro et al., 2006).

El proceso de curtido consiste en transformar la piel de ganado vacuno u otros animales en cuero que es una valiosa materia prima, incorruptible, flexible e inmune al ataque bacteriano (Ortiz y Carmona, 2015). Este proceso se puede realizar mediante la aplicación de taninos, que son sustancias de origen vegetal o también de cromo. Estas sustancias reaccionan con las proteínas del colágeno de la piel (Ortiz, 2012). Las operaciones para el curtido de pieles son: la ribera, el curtido, el post-curtido y el acabado (Córdova et al., 2014). Desde el punto de vista ambiental las dos primeras etapas son importantes por el volumen y la carga contaminante de los efluentes generados (Salas, 2005).

En el curtido al igual que todas las actividades productivas genera contaminación ambiental debida principalmente al uso de insumos químicos en los procesos (Guzmán y Luján, 2010) y cuando descarga grandes cantidades de residuos líquidos altamente contaminantes a las fuentes naturales de agua (Echavarría et al., 1998). La cantidad y características de las aguas residuales dependen de la combinación de operaciones y procesos, los métodos de conservación de las pieles y de las sustancias químicas utilizadas en las diferentes fases del procesamiento (Mijaylova et al., 2003).

Las aguas residuales procedentes del proceso de curtido tienen un alto contenido de materia orgánica, sólidos, salinidad, grasas y contaminantes específicos como cromo, sulfuros y amoníaco (Mijaylova et al., 2003). Los principales contaminantes en los efluentes líquidos es el sulfuro empleado en la etapa de pelambre (Salas, 2005) y el cromo con concentraciones cercanas a los 2000 ppm (Echavarría et al., 1998). La consecuencia de la eliminación de desechos al medio ambiente sin previo tratamiento es el deterioro y contaminación de aguas, suelos y aire (Guzmán y Luján, 2010).

Se emplean varios métodos para la remoción de iones metálicos tóxicos de las aguas residuales, entre las cuales tenemos: la precipitación química, el intercambio iónico, la osmosis inversa, los procesos con membranas, la evaporación, la extracción con solventes y adsorción (Esmaeili et al., 2005). Los métodos convencionales para el tratamiento del cromo se basan en su precipitación como hidróxido (Echavarría et al., 1998). Para el tratamiento de los sulfuros de los efluentes de la etapa de pelambre se realiza por oxidación y utilizando como catalizador sulfato de manganeso (Salas, 2005).

El objetivo de esta investigación fue evaluar la tratabilidad de las aguas residuales procedentes de las distintas etapas del proceso de curtido de pieles de animales de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano. Para el tratamiento de los efluentes de remojo se utilizó sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) como agente precipitante. La oxidación de sulfuros procedentes de la etapa pelambre se hizo empleando como catalizador sulfato de manganeso ( $\text{MnSO}_4$ ). La remoción de cromo de los efluentes de curtido se realizó mediante la precipitación con hidróxido de sodio (NaOH).

## CAPÍTULO I

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA, ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

#### 1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los problemas ambientales que se presentan en la elaboración del cuero son varios y están asociados a los diferentes componentes ambientales: agua, aire, suelo. Se estima que 1000 kg tonelada de pieles crudas genera 600-800 kg de desechos sólidos, entre 15 a 50 m<sup>3</sup> de efluente conteniendo 250 kg de DQO, 100 kg DBO y para el procesamiento de la misma se emplean 500 kg de diferentes químicos de los cuales apenas entre el 40 y 50% se absorben en la piel (Artiga 2005). Cabe indicar también que entre un 20 y 50% del peso de la piel se añade como químicos inorgánicos y entre un 3 y 40% como químicos orgánicos, éstos últimos contribuyen en pequeñas cantidades a los valores de DQO y DBO (Artiga 2005). Los desechos sólidos están constituidos principalmente por material orgánico como proteínas, grasas, suciedades y químicos de proceso. Estos desechos pueden ser recuperados, por ejemplo los residuos del descarte se emplean para la fabricación de gelatinas y colas de carpintero, estabilizados y depositados en rellenos sanitarios o incinerados. Las emisiones al aire de sustancias como el sulfuro de hidrógeno, amoníaco, mercaptanos, solventes orgánicos y malos olores pueden alcanzar

niveles críticos si los procesos no funcionan adecuadamente. Un monitoreo constante de las emisiones en los sitios de trabajo se hace necesario para salvaguardar la salud de los trabajadores (Angelinetti 2006). A pesar de la contaminación que puede producirse tanto por residuos sólidos como por emisiones al aire, el consumo de agua y los efluentes líquidos de proceso constituyen la mayor problemática ambiental de las curtiembres. Por ejemplo, los químicos empleados (sulfuro, cal, sal, cromo, surfactantes y solventes orgánicos) al no tener procesos eficientes permanecen a concentraciones considerables en los efluentes de proceso. En el caso del cromo y del sulfuro, se producen efluentes con cantidades elevadas de los mismos (5-6 kg para el primero y 10 kg para el segundo considerando un volumen de agua residual entre  $(15-50 \text{ m}^3)$  (Artiga 2005); Tanto el proceso de pelambre como el de curtido, representan el 100% de la toxicidad de los efluentes de una curtiembre. Los métodos de producción más limpia constituyen 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. Cuando se aplica a procesos productivos se orienta a la conservación y ahorro de materias primas, la reducción y minimización de la cantidad y peligrosidad de residuos y la sustitución de materias primas peligrosas que ocasionen impactos negativos (Angelinetti 2006).

### **1.1.1. Problema**

¿En qué medida se desarrollará un sistema de tratamiento de las aguas residuales del proceso de pelambre y curtido de pieles por procesos físico-químicos de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-Puno?

### 1.1.2. Problemas específicos

- ¿Cómo se desarrolla el tratamiento de aguas residuales que permita la remoción de los siguientes contaminantes: sólidos totales, sulfuro y cromo de los efluentes de los procesos de remojo, pelambre y curtido de una curtiembre?
- ¿Qué proceso físico-químico permite el tratamiento de las aguas residuales de las etapas de remojo, pelambre y curtido de pieles de animales de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-Puno?
- ¿En qué medida se estabilizaran los lodos producidos en las etapas de remojo, pelambre y curtido?

## 1.2. ANTECEDENTES

### 1.2.1. A nivel nacional

*Murillo, E. (2005)*. En la primera etapa se evaluó la significancia de los parámetros de temperatura, pH, tiempo, concentración de aceites ante el agotamiento en el engrase, la resistencia del desgarrado, la resistencia a la tracción, el alargamiento y el contenido de grasa del cuero de alpaca, resultando significativas la concentración de aceites sulfatados, sulfitados y sulfonados, con las cuales se procedió a la segunda etapa de optimización desarrollada mediante los diseños compuestos centrales y el método de complex box, obteniéndose un cuero tipo vestimenta con flor sin acabar y con una resistencia al desgarrado de 325.5 N/cm, porcentaje de elongación hasta la rotura de 43.90%, contenido de grasa de 10.03%, características que cumplen con las Normas Técnicas Peruanas, todo esto aplicando la combinación optimizada de 4.3% de aceite sulfonado, 5.8% de aceite sulfitado y 0.819% de aceite sulfonado con un agotamiento de engrase máximo de 27%.

**Rey de Castro, A. (2013).** Se encontró que puede utilizarse tanto NaOH como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como agentes precipitantes para la recuperación de cromo donde cada uno tiene diferentes ventajas. Las recuperaciones tuvieron porcentajes de recuperación de cromo sumamente altos, de 95.6–98.8% cuando se utilizaron agentes precipitantes de grado de laboratorio, y de 81.9–84.4% con agentes precipitantes de grado industrial. Asimismo, las aguas madres producidas en el proceso (efluentes clarificados) cumplieron con el LMP (Límite Máximo Permisible) de cromo total establecido por el Ministerio de la Producción del Perú.

**Campos, V. (2013).** En busca de mejorar los procesos de fabricación de una curtiembre. La cual se encuentra ubicada en la ciudad de Trujillo y se dedica a la producción de planchas de cuero. Los principales problemas que observo dentro de la empresa, son los relacionados a las condiciones de trabajo, la falta de aprovechamiento de sus efluentes y la pérdida de tiempo que se genera al trasladar las mantas de cuero de una zona hacía otra. Por tal motivo, en sus propuestas planteadas busca mejorar las condiciones de trabajo del operario, es decir brindarle una mayor seguridad y satisfacción. Para lo cual recurrió a herramientas ergonómicas para que ayuden a realizar un mejor análisis (métodos OWAS y REBA). Seguidamente, se buscó que los efluentes de los procesos de ribera que solo eran utilizados una vez y luego arrojados al alcantarillado, ahora pueden ser reutilizados hasta en cuatro oportunidades. Finalmente, descubrió que se perdía demasiado tiempo en la carga y descarga de mantas de cuero, debido a que el medio de transporte que se utilizaba no era acorde con las funciones que se requerían. Como se podrá verificar en los siguientes párrafos, las propuestas planteadas resultan muy rentables para la empresa (VPN=S/. 134 064 nuevos soles y TIR=65%). Además de que la inversión que se necesita está dentro de

los rangos permitidos para la empresa (S/. 54 270 nuevos soles.). Por tales motivos, se recomienda la aplicación de todas las propuestas descritas.

### 1.2.2. A nivel internacional

*Portilla, A. (2013).* Las conclusiones a que se llegó en su tesis de grado fueron la reducción de la carga contaminante en los efluentes, reducción de consumo de agua. En un baño de curtido se descarga 3.564 kg de cromo por cada m<sup>3</sup> de agua. En la Curtiduría Serrano se realizan 2 ciclos de curtido, 2 en cada botal, es decir 4 curtidos quincenalmente. De cada botal de curtido se descarga 4.34 m<sup>3</sup> de agua, esto nos demuestra que quincenalmente se descargan 247.5 kg de cromo a la alcantarilla. Pero el beneficio de la medida es que se reciclarán 2 baños de curtido evitando que 235.2 kg de cromo lleguen a las fuentes hídricas quincenalmente. Quincenalmente se ahorrará 8.68 m<sup>3</sup> de agua por la recirculación de los efluentes de curtido.

*Artiga, P. (2005).* Los resultados obtenidos con un biorreactor de membrana a escala piloto, tratando agua residual de vinazas y de la industria de curtidos. Se alcanzaron a una velocidad de carga orgánica (VCO) de 2.2 kg DQO/(m<sup>3</sup>/d) y 1.5 kg DQO/(m<sup>3</sup>/d), respectivamente, obteniéndose porcentajes de eliminación de materia orgánica siempre muy elevados, 97% para las vinazas y un 86% para las aguas de curtidos, independientemente de la VCO aplicada. Se obtuvieron rendimientos aparentes de 0.14g de sólidos en suspensión volátiles (SSV)/g DQO y 0.16 (SSV)/g DQO empleando como alimentación aguas residuales de vinazas y de curtiembres, respectivamente. Los efluentes obtenidos fueron de excelente calidad, libres de sólidos y con una baja concentración de materia orgánica soluble, en torno a 50 mg DQO/L.

*Tayupanda, S. (2010).* Al caracterizar el agua residual de pelambre los resultados fueron 38326 mg/L de DQO, sólidos totales de 57305 mg/L y sulfuros de 3305 mg/L. Luego del tratamiento se obtuvo valores para el agua de pelambre de 3980 mg/L de

DQO, que corresponde a una remoción de 91%, 3293 mg/L de sólidos totales que equivale a una remoción de 94.25%. Con la implementación del sistema de tratamiento de agua residual se logra una reducción del impacto ambiental en la empresa de curtiembre pieles “Puma”. Mediante la caracterización del agua residual tratada de pelambre se pudo comprobar que esta agua es rica en sulfuros (1427 mg/L) y calcio, de manera que se puede aprovechar estos recursos para realizar la reutilización, previo a un acondicionamiento en una nueva tanda de pelambre, la cual genera a la empresa un ahorro económico de insumos y además una reducción de la contaminación ambiental.

### **1.3. OBJETIVOS**

#### **1.3.1. Objetivo general**

Desarrollar un sistema de tratamiento de las aguas residuales del proceso de curtido de pieles por procesos físico -químico de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-Puno.

#### **1.3.2. Objetivos específicos**

- Desarrollar el tratamiento de aguas residuales que permita la remoción de contaminantes de los efluentes de los procesos de remojo, pelambre y curtido de una curtiembre: sólidos totales, sulfuro y cromo a escala de laboratorio.
- Evaluar la coagulación/floculación, oxidación química y precipitación química en el tratamiento de las aguas residuales para la remoción de contaminantes de los influentes de los procesos de remojo, pelambre y curtido a escala laboratorio.
- Estabilizar los lodos producidos en el tratamiento de las aguas residuales de las etapas de remojo, pelambre y curtido de pieles de animales.

## 1.4. JUSTIFICACIÓN

### 1.4.1. Justificación tecnológica

En los procesos de remojo, pelambre y curtido de pieles de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la Una-Puno, se generan aguas residuales, estas aguas residuales contienen un alto contenido de sólidos, que llevará a una alta producción de lodos, un alto contenido de sulfuros, un alto contenido de cromo (principalmente  $\text{Cr}^{3+}$ , pero en algunos casos  $\text{Cr}^{6+}$ ). Actualmente la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-Puno no cuenta con tecnologías para el tratamiento de sus aguas residuales. La tecnología que se propone (coagulación - floculación, oxidación catalítica, precipitación) es una tecnología que puede ser aplicable, es un proceso que minimiza los gastos derivados de la disposición y cumple con el requisito establecido por la legislación. Que lo convierte en un proceso económicamente atractivo.

### 1.4.2. Justificación económica

A nivel mundial, la industria del curtido es una de las más contaminantes y año a año debe invertir considerables sumas de dinero para tratar sus efluentes para así cumplir con los parámetros ambientales y evitar sanciones de tipo económico o jurídico bien establecidas (Alzate, 2004). El objetivo de esta investigación es implementar alternativas de producción limpia y abaratar los costos en el tratamiento de las aguas residuales de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química. De esta manera, las opciones ambientalmente viables pueden ser calificadas como técnicamente viables y pueden pasar a ser evaluadas en términos económicos. Por esta razón, se realizará la evaluación de las alternativas de tratamiento del agua residual del proceso de curtido de la curtiembre de la FIQ.

### 1.4.3. Justificación ambiental

Las aguas residuales de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química pueden causar problemas que representan efectos negativos sobre el ambiente. La disposición de los residuos líquidos y sólidos, así como la emisión gaseosa sobre el cuerpo del agua, suelo y aire, degradan la calidad ocasionando daños ambientales muchas veces irreversibles (Portilla, 2013). El suelo alrededor de las industrias de curtiembre, así como el de las área de almacenamiento y deposición de sus residuos, está expuesto a deteriorarse si no se toman medidas preventivas, de igual manera, podría interferir en futuros usos del mismo y contribuir a la contaminación de cursos de aguas cercanas (García, 1993). Las aguas residuales de curtiembre cuando son descargados directamente a un cuerpo de agua ocasionan efectos negativos en los usos posteriores de estas aguas, un cuerpo de agua contaminada disminuye su valor de uso como agua para bebida o para fines agrícolas e industriales, afecta la vida acuática, mueren los peces por disminución del oxígeno disuelto en el agua se convierte en no apta para el consumo (Méndez 2007). Según (Portilla, 2013) menciona una evaluación sobre el potencial de contaminación de agua residual de curtiembre en función de sus principales características, muestra lo siguiente: **Sulfuro**. Presenta riesgo de formación de gas sulfhídrico y olores desagradables, **amonio**. Tóxico para los peces y es un nutriente que puede causar proliferación de plantas acuáticas, **romo**. Metal pesado puede causar serios problemas a la salud humana, especialmente si su concentración supera los límites permisibles de calidad para el agua potable, **color**. Proveniente de la etapa del teñido (anilina), perjudica la actividad fotosíntesis de las plantas acuáticas y provoca su muerte, **sólidos**. Ocasionan la formación de lodos que producen olores desagradables. En este trabajo de investigación se aplicará el tratamiento de remoción

de sólidos totales, sulfuros, cromo (III) lo cual minimizaría la contaminación ambiental existente en la curtiembre de la FIQ.

#### **1.4.4. Justificación académica**

En la Facultad de Ingeniería Química de la de UNA-Puno, se tiene programado llevar curso de tecnología de cueros, tratamiento de aguas residuales. Por lo que este trabajo de tratamiento de aguas residuales de la curtiembre contribuirá a mejorar los conocimientos sobre la producción de cueros y evitar el contaminar las aguas de la Bahía del Lago Titicaca.

## CAPÍTULO II

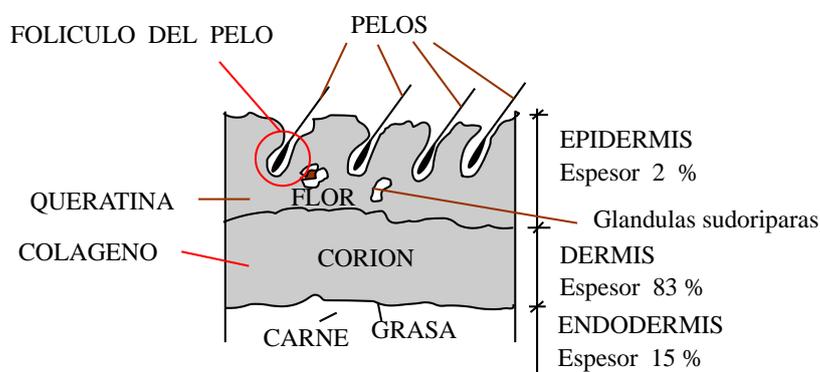
### MARCO TEÓRICO, CONCEPTUAL E HIPÓTESIS

#### 2.1. MARCO TEÓRICO

##### 2.1.1. Estructura de la piel

Un corte transversal de la piel presenta una estructura complicada distinguiéndose. (Huerga 2005):

- a) **La Flor.** Casi 1/6 de espesor de la piel, contiene las glándulas sudoríparas, las bolsas o folículos del pelo, que contienen los pelos, estos están aceitados por las glándulas, que están unidos a los músculos, las que hace que los pelos se paren cuando el animal tiene frío o este asustado.



**Figura 1.** Estructura de la piel.

- b) **Corión.** Es la capa generatriz de la piel prácticamente es la dermis, está compuesto de una sustancia compleja llamada colágeno que es una proteína.
- c) **La endodermis.** Aproximadamente 15% del espesor se eliminada en el descarnado. La queratina también se elimina en el proceso de ribera (pelambre, purga).

#### 2.1.1.1. Clasificación de las pieles

##### a) *Por el estado de conservación*

- **Pieles frescas.** o provenientes directamente del camal o lugar de matanza.
- **Pieles frescas-saladas.** Son las pieles que son tratados con sal generalmente para preservar del ataque bacteriano, mientras se complete un lote determinado tiempo hasta (10-20 días).
- **Pieles secas.** Son las pieles que generalmente no han recibido ningún tratamiento, pues, han sido secados en sombra, (Pocas veces). Expuestos al sol (mayormente).
- **Pieles secas-saladas.** Son pieles que fueron salados en fresco, y que a través del tiempo se han secado o deshidratado para conservar por un buen tiempo (2 a 3 meses). Hasta 1 año (tiempo exportación) (Méndez 2007).

##### b) *Por su lana*

- **Pieles con lana grande,** para esquilar hasta de 5 pulgadas.
- **Pieles con lana corta,** máxima 1 pulgada denominado (pomayos).
- **Los pomayos,** estas pieles son los de mejor calidad porque ya no van a ser trasquilados, en consecuencia presentan flor de buena calidad sin rasguños ni corte.

- **Pieles trasquilados**, llamados también *pergaminos* este es el tipo de pieles que llegan a las curtiembres y estas son las que presentan generalmente cortes o rasguños en la epidermis o (flor) constituyendo pieles con más o menos 10% defectuosos (Méndez, 2007).

### 2.1.2. Cromo

Es un elemento natural, que se encuentra en rocas, plantas, suelo, animales y gases volcánicos. Puede funcionar con distintas valencias y en el ambiente se encuentra en varias formas; las más comunes son las derivados del cromo trivalente o cromo (III), y las del cromo hexavalente o cromo (VI). Pertenece al grupo VI de los elementos de transición y sus estados de oxidación son -2, 0, +2,+3,+6. El cromo hexavalente  $\text{Cr}^{6+}$ , es más toxico que el trivalente  $\text{Cr}^{3+}$ . El cromo trivalente al entrar contacto con el oxígeno del aire, se oxida convirtiéndose en cromo hexavalente. Sus características son: peso atómico 52; número atómico 24; densidad  $7.2 \text{ g/cm}^3$ ; punto de fusión  $1857 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; punto de ebullición  $2672 \text{ }^\circ\text{C}$ . Con estado de oxidación +6 forman los iones cromato  $(\text{CrO}_4)^{-2}$  y dicromato  $(\text{CrO}_7)^{-2}$ ; con estado de oxidación +3 forma el ión crómico  $\text{Cr}^{+3}$ ; con estado de oxidación +2 forman el ión cromoso  $\text{Cr}^{+2}$  (Albert, 1997).

#### 2.1.2.1. Características fisicoquímicas del cromo

El cromo es el sexto elemento en abundancia en la corteza terrestre, en donde se encuentra como oxido crómico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y, combinado con fierro y oxígeno, en el mineral cromita. El elemento se descubrió en 1762, en el cromato de plomo ( $\text{PbCrO}_4$ ), que forma el escaso mineral crocoita. Es un metal pesado de la primera serie de metales de transición, a lo que debe sus principales propiedades químicas y bioquímicas, entre ellas destacan que tienen varios estados de oxidación, alguno de sus compuestos son paramagnéticos, mucho de ellos son coloridos, por lo que

algunos minerales y piedras preciosas deben su color al cromo, por otra parte el cromo tiende a formar iones complejos: los derivados de los estados de oxidación -2 y +2 tienen poca importancia, con estado de oxidación 0 corresponde al cromo metálico. Los únicos compuestos de importancia biológica son los derivados de los estados de oxidación +3 y +6; el primer grupo pertenece el óxido crómico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y las sales crómicas como el cloruro crómico ( $\text{CrCl}_3$ ) o el anión cromito ( $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ) y, el segundo grupo, el trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ), los cromatos ( $\text{CrO}_4$ )<sup>-2</sup> y los dicromatos ( $\text{CrO}_7$ )<sup>-2</sup> (Albert. 1997).

#### 2.1.2.2. Usos del cromo

El cromo se usa sobre todo en tres industrias: metalúrgica, química, y de materiales refractarios. En la industria metalúrgica es un componente esencial de los aceros inoxidables y de otras aleaciones metálicas, los aceros al cromo son duros, tenaces y resistentes, se emplea en planchas de blindaje, proyectiles, etc.; las prótesis metálicas para ortopedia se hacen a base de cromo (Albert. 1997).

Los usos de cromo en materiales refractarios incluyen la fabricación de ladrillos a base de magnesita y cromo para hornos metalúrgicos y el uso de cromita granular para muchas otras aplicaciones que requieren la resistencia al calor. La cromita se usa como aislante en los hornos industriales de la producción de aleaciones, así como en los diversos compuestos químicos (Albert. 1997).

La industria química produce comúnmente los que derivan del cromo (III) y cromo (VI), los cuales se usan para operaciones de cromado, manufactura de pigmentos y colorantes, curtido de pieles y tratamiento de maderas. Cantidades menores de estos compuestos se usan en lodos de perforación, inhibidores de la corrosión, materiales fotográficos, cintas magnéticas, textiles y como parte del tóner para las máquinas de

fotocopiado, a alta temperatura que se emplean en la refinación de metales (Albert. 1997).

### **2.1.2.3. Efectos del cromo en la salud y el medio ambiente**

En el medio ambiente el aire y el agua se contaminan con cromo (III y VI) a partir de las actividades humanas. En el aire, los compuestos de cromo están presentes principalmente como partículas de polvo finas, puede aumentar como resultado de la producción de acero, soldadura de acero inoxidable, manufactura de productos químicos y uso de productos que contienen cromo. La contaminación de las aguas ocurre por la descarga de desechos derivados de la manufactura de colorantes y pigmentos para el curtido de cueros; la mayor parte de las veces, el cromo se va al fondo y sólo una pequeña parte se diluye en el agua. El suelo también puede contaminarse, debido al depósito de residuos de la industria y cenizas de carbón provenientes de plantas generadoras de electricidad (Figuroa. 1944).

En la salud. El cromo (III) es un elemento nutritivo esencial para el metabolismo de azúcar, proteínas y grasa aunque su función no está totalmente definida, aparentemente potencia la acción de la insulina como parte del factor de tolerancia de la glucosa. La deficiencia de cromo en la dieta es poco frecuente, la mayoría de los casos se observa en personas desnutridas o diabéticas. La deficiencia de cromo se caracteriza por intolerancia a la glucosa, trastornos de la fertilidad, pérdida de peso, reducción del crecimiento y difusión del sistema nervioso. Para los adultos se recomienda una ingesta diaria de ente 50 y 200 microgramos de cromo (III).

Sin embargo, la exposición prolongada a cantidades excesivas de (III) puede causar problemas en la salud, entre ellos se puede desarrollar una sensibilidad al cromo que

causa enrojecimiento de la piel y lesiones en esta: .Respirar niveles altos de cromo (VI) puede causar irritación de la nariz, hemorragias nasales, úlceras y perforaciones en el tabique nasal. Ingerir grandes cantidades de cromo (VI) puede producir malestar estomacal y úlceras, convulsiones, daños del hígado y el riñón, y puede aún causar la muerte. En los ojos expuestos de manera crónica a derivados de cromo (VI) se observan conjuntivitis, lagrimeo y dolor. El ácido crómico y sus sales son corrosivos para la piel y la membrana mucosas. Las lesiones aparecen en las partes expuestas, principalmente en la piel de manos y antebrazo y las membranas mucosas del tabique nasal (Albert. 1997).

### 2.1.3. Sulfuros

En química, un sulfuro es la combinación del azufre (número de oxidación -2) con un elemento químico o con un radical. Hay unos pocos compuestos covalentes del azufre, como el sulfuro de carbono ( $CS_2$ ) y el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) que son también considerados como sulfuros. Este compuesto es un gas con olor a huevos podridos y es altamente tóxico. Pertenece, también a la categoría de los ácidos por lo que, en disolución acuosa, se le denomina ácido sulfhídrico. En la Naturaleza, se forma en las zonas pantanosas y en el tratamiento de lodos de aguas residuales, mediante transformaciones anaeróbicas del azufre contenido en las proteínas o bien por reducción bacteriana de sulfatos. Se desprende también en las emisiones gaseosas de algunos volcanes y es asimismo un subproducto de algunos procesos industriales.

Muchos sulfuros metálicos se encuentran en la naturaleza, se les puede obtener directamente combinando el metal con el azufre, con ayuda de calor; asiendo reaccionar el azufre con óxidos metálicos, el oxígeno del óxido se combina con el azufre y forma ácido sulfuroso que se desprende y queda un sulfuro. En la actualidad,

el sulfuro de sodio es el sulfuro que posee una mayor demanda, se producen, a través de la reducción de sulfato de sodio con coque a altas temperaturas (Méndez. 2007).

### **2.1.3.1. Características fisicoquímicas del sulfuro**

Las características de los minerales de sulfuros pueden resumirse en los puntos siguientes: aspecto y brillo metálico, densidades elevadas (hasta 9), algunos sulfuros transmiten la luz en los bordes, coloraciones características, elevados índices de refracción, gran conductividad calorífica y eléctrica, algunos son semiconductores, la dureza depende de la estructura.

Los sulfuros con estructura en cadena y estratificados son los más blandos (1 a 2), mientras que los covalentes son los más duros (6 a 7). Los sulfuros simples tienen tal composición que descomponiendo al agua forman gas sulfhídrico y un óxido salificable. Se ve que un átomo de azufre en un sulfuro reemplaza a uno de oxígeno en un óxido. Según la acción del agua sobre los sulfuros. Se les puede dividir en tres clases: sulfuros solubles en agua, sulfuros insolubles hidratados, sulfuros metálicos.

Los sulfuros insolubles hidratados sometidos a la acción simultánea del agua y del calor se transforman en hidrógeno sulfurado y en óxidos el oxígeno seco reacciona sobre los sulfuros y los transforman en hiposulfitos, sulfitos, y sulfatos (en tal caso se encuentran los de los metales alcalinos); en óxidos (como le sucede al sulfuro de plomo); en oxisulfuros (según se ve con el sulfuro de antimonio); en metal y ácido sulfuroso (como le sucede al sulfuro de mercurio).

El cloro transforma a los sulfuros anhídridos en cloruros metálicos y cloruros de azufre. El bromo y el yodo producen reacciones semejantes. Algunos sulfuros, tales

como los del plomo, antimonio y plata, se descomponen por el hierro y otros metales. Este procedimiento se usa para la extracción de ciertos metales (Chavarri. 1845).

### **2.1.3.2. Uso de los sulfuros**

Se usan algunos sulfuros en la medicina, En el caso del sulfuro de sodio, su uso más común, es la aplicación para eliminar el pelo de las pieles animales durante el curtido de las pieles, o el cuero. Otro uso es la para la separación de las menas a través de flotación, en la fabricación de ciertos colorantes con contenido en azufre, y dentro de la industria química, se usan en la precipitación de iones metálicos tóxicos, sobre todo plomo. Otros sulfuros que tienen uso comercial son por ejemplo, el disulfuro de selenio ( $\text{SeS}_2$ ), que se encuentra presente en la mayoría de los champús contra la caspa, o el sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), que es uno de los mejores lubricantes para superficies metálicas. Los sulfuros de metales, suelen ser sólidos, densos y más bien opacos, siendo precisamente dicha propiedad la que convierte a sulfuros, como el de cadmio (de color amarillento), en un buen pigmento, usado sobre todo en las pinturas (Méndez. 2007).

### **2.1.3.3. Efectos de los sulfuros en la salud y el medio ambiente**

El sulfuro proviene del empleo de sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) 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 ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), 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 (Que no es nocivo o perjudicial), pero generando una gran cantidad de oxígeno en el medio. El azufre se puede encontrar frecuentemente en la naturaleza en forma de sulfuros. Durante diversos procesos se

añaden al medio ambiente enlaces de azufre dañinos para los animales y el ser humano. Estos enlaces de azufre dañinos también se forman en la naturaleza durante diversas reacciones, sobre todo cuando se han añadido sustancias que no están presentes de forma natural. Los compuestos del azufre presentan un olor desagradable y a menudo son altamente tóxicos. En general las sustancias sulfurosas pueden tener los siguientes efectos en la salud humana: Alteración de la circulación sanguínea, daños cardiacos, desórdenes estomacales y gastrointestinales, daños en las funciones del hígado y los riñones, defectos en la audición, alteraciones del metabolismo hormonal, efectos dermatológicos, asfixia y embolia pulmonar (Méndez. 2007).

#### **2.1.4. Curtido de pieles**

Es el proceso de convertir la piel putrescible en cuero imputrescible, tradicionalmente con tanino, un compuesto químico ácido que evita la descomposición. A diferencia del procedimiento tradicional, que se basa en la utilización de vegetales como cortezas, maderas, hojas y raíces, en su mayoría de plantas tropicales o subtropicales como la mimosa, el quebracho o el castaño, evita que los cueros, con el paso del tiempo, se resequen. Las pieles, son sometidas a la acción de diferentes agentes químicos que interaccionan con las fibras de colágeno para obtener un cuero estable y durable. Desde el siglo XX predomina el curtido al cromo. Las sales de  $\text{Cr}^{+3}$  son desde hace más de un siglo uno de los más importantes. Hoy en día mundialmente el 80% de todos los cueros se curten de esta manera. El proceso de curtido al cromo es considerado el más versátil, ya que permite recurrir las pieles, por sistema vegetal. Después de la curtación al cromo, el cuero se escurre, rebaja y divide mecánicamente para obtener el "wet blue", un producto cuyo nombre se debe al color azul verde del

sulfato de cromo. Los cueros sin cromo, por su color claro, se llaman "wet white" (Méndez. 2007).

#### **2.1.4.1. Operaciones fundamentales en el proceso productivo de cueros**

##### **2.1.4.1.1. Operación remojo (operación de ribera)**

Las pieles previamente saladas y secas, son seccionadas en mitades longitudinales (bandas) y se sumergen durante 24 horas en agua, para lograr su ablandamiento y eliminar la sal y la suciedad (sangre, tierra, estiércol) que traen inicialmente (Camacho, 2013). Dependiendo del tipo de piel, del proceso y de las condiciones climáticas, se debe emplear bactericidas como agentes conservantes y para minimizar el daño que pudieran ocasionar las bacterias a las pieles. Este proceso se lleva a cabo en piscinas y el consumo de agua en el mismo oscila entre el 200 y 400% respecto al peso de la piel. Concluido el proceso de remojo, las pieles son sometidas a un lavado previo al proceso de pelambre. El objetivo de devolver a las pieles conservadas por deshidratación, a las cualidades de suavidad, morbidez y flexibilidad que poseían cuando recién quitados del animal (Camacho, 2013).

##### **2.1.4.1.2. Operación pelambre y caleo**

El objetivo de esta operación es depilar la piel, eliminando los materiales hechos de queratina (pelo, raíces de pelo y epidermis) y encalar la misma a fin de hincharla en forma homogénea, preparándola de este modo para el curtido y al mismo tiempo removiendo albúminas, muco-polisacáridos y grasas (Camacho, 2013). Convencionalmente el proceso de pelambre (con destrucción de pelo) se lleva a cabo empleando sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) y un álcali como la cal apagada  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . El tiempo de proceso oscila entre 8 a 24 horas, se lleva a cabo en botaes o fulón y

el consumo de agua oscila entre el 50 y 65% respecto al peso de la piel. La piel debidamente hidratada en el remojo, pasa a la operación de pelambre o apelambrado; con el fin de eliminar del *corium*, la epidermis con el pelo o la lana y producir un aflojamiento de la estructura fibroso del colágeno. Además, por acción de los productos químicos, se consigue la saponificación parcial de la grasa natural de la piel, por acción alcalina en las grasas provocan su transformación en jabones solubles los cuales son lavados y eliminados. El depilado de las pieles se puede efectuar empleando principalmente productos que en función acuosa suministran iones  $\text{OH}^-$  o  $\text{SH}^-$ , el depilado químico en solución se efectúan principalmente usando hidróxido de calcio, hidróxido de amonio o mediante sulfuros como sulfuro sódico, sulfuro cálcico, sulfhidratos de sodio, de calcio y otros sulfuros alcalinos y alcalinotérreos o mezcla de los mismos con hidróxidos (Camacho, 2013).

Tradicionalmente los procedimientos químicos de apelambrado en solución que mayormente se ha venido empleando son la combinación de sulfuros con cal. El  $\text{Na}_2\text{S}$  se encuentra en el mercado con concentración de 60 a 65% de  $\text{Na}_2\text{S}$ , o en forma de escamas  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  con 30-33% de  $\text{Na}_2\text{S}$ . En solución acuosa tiene intensa reacción alcalina cuya disociación primaria es:



Sigue la reacción hidrolítica del ión sulfuro con las proteínas del agua:

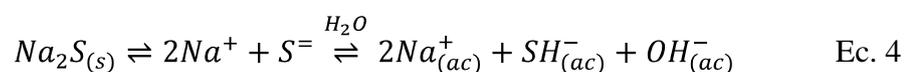


Para una solución 0,1 Molar de  $\text{Na}_2\text{S}$  el pH es = 12.95 en esta solución hay 1000 veces más hidroxiliones ( $\text{OH}^-$ ) que en la solución de  $\text{NaHS}$  de igual concentración. La reacción alcalina de una solución de  $\text{NaHS}$  (sulfhidrato sódico) es muy débil y

su pH para una concentración 0,1 Molar es 9.9. El sulfhidrato de sodio NaHS, es una sal que en reacción primaria se disocia así:

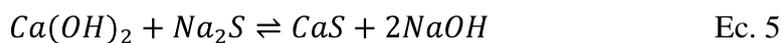


Es conocida que el NaHS se emplea en la práctica como aditivos en los pelambres de  $Na_2S$  y cal, consiguiendo disminuir el fuerte hinchamiento de la piel, reduciendo la aparición de arrugas en el cuello, pieles lizas y limpias. El sulfhidrato de sodio (NaSH) solo tiene poder depilante en presencia de iones  $OH^{-}$ , o sea empleando juntamente con cal u otros hidróxidos. Los apelmbrados con sulfuro de sodio y cal generalmente se realizan en botal de rotación lenta de 6 a 8 rpm. Finalmente se tiene que llevar a un caleo para poder hinchar mejor estructuralmente. En los baños de apelmbrado con  $Na_2S$  se encuentran en solución iones  $SH^{-}$ ,  $OH^{-}$  y  $Na^{+}$ . Por hidrólisis es prácticamente completa esta reacción:



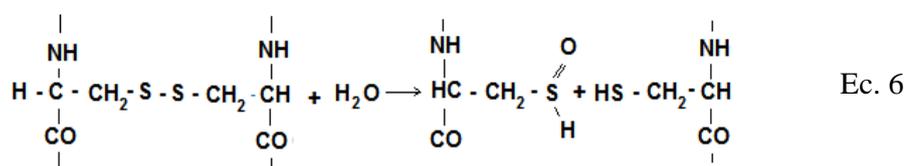
El efecto de los sulfuros sobre la queratina se atribuye a la presencia conjunta de los iones  $SH^{-}$  y  $OH^{-}$ . La acción de los álcalis sobre la queratina de la epidermis y del pelo consiste en una rotura de la unión disulfuro del aminoácido cistina, formándose un compuesto sulfhídrico y un ácido sulfénico. (Camacho, 2013).

Los tipos de pelambre tradicional o más corriente. Empleados en la fabricación de curtidos son los de cal intensificados con la adición de  $Na_2S$  el cual acelera los procesos de aflojamiento capilar. Se trata entonces de pelambres que además de  $Ca(OH)_2$  y  $Na_2S$  contienen CaS y NaOH como consecuencia de la reacción de doble descomposición:



Si se quiere aprovechar el pelo, la concentración del sulfuro  $Na_2S$ , no debe ser mayor que 0.1 – 0.5%.

En el baño de apelmbrado las proteínas de la capa basal de la epidermis experimenta una hidrólisis más o menos intensa formándose productos de degradación que contienen azufre, luego pasan a sulfuros, polisulfuros y compuestos sulfhídricos que a su vez pueden actuar sobre la cistina del pelo o lana debilitando la resistencia de la queratina, cuyo aflojamiento del pelo tiene lugar cuando se logra la destrucción de la queratina de la epidermis. La acción de los álcalis sobre la queratina de la epidermis y del pelo consiste en una rotura de la unión disulfuro del aminoácido cistina, formándose un compuesto sulfhídrico y un ácido sulfénico (Camacho, 2013).



#### 2.1.4.1.3. Operación caleo

Este proceso es importante para poder hinchar mejor la piel apelmbrada. Se agrega: 3.5% de cal y queda hasta 2 días.

#### 2.1.4.1.4. Operación descarnado

El principio de esta operación mecánica es la limpieza de la piel eliminando el tejido subcutáneo y adiposo). Dichos tejidos deben quitarse en las primeras etapas de la fabricación con el fin de facilitar la penetración de los productos químicos aplicados en las fases posteriores y tener un espesor lo más regular posible. El

estado más adecuado para realizar el descarnado es cuando la piel esta pelado y caleado, es decir, piel en tripa. Esta operación también puede hacerse cuando la piel ya queda bien remojada, cuando se trata de pieles muy grasientas este descarnado se llama también “graminado” (Méndez, 2007).

El descarnado se realiza con maquina descarnadora que es accionado por motor trifásico y consta de mecanismos de apertura y cierre para someter la piel entre cilindro de arrastre que es de goma y los 02 cilindros metálicos uno con cuchillas filas y la otra prisionera con estrías para evitar que resbale la piel en el momento de descarnar. El descarnado, también se puede realizar manualmente con unas cuchillas con filo, sobre unos bancos de descarnar o zurrar, que son de madera apoyados en plano inclinado sobre 2 soportes (patas), este el caso de nuestra práctica (Méndez, 2007).

#### **2.1.4.1.5. Desencalado**

Esta operación se realiza para eliminar la cal y productos alcalinos del interior de la piel en tripa y por lo tanto la eliminación del hinchamiento alcalino de la piel apelambrada. El deshinchamiento se logra por la acción conjunta de la neutralización, aumento de la temperatura y el efecto mecánico.

La cal durante el apelambrado y calero se encuentra combinada con la piel de distintas formas; combinada por enlaces salinos con los grupos carboxílicos del colágeno, disuelta en los líquidos que ocupan los espacios interfibrilares, depositados en forma de lodos, sobre las fibras. Para eliminar esta cal, una parte se hace con los lavados previos el desencalado de la piel en tripa y el uso de agentes desencalantes.

Estos agentes suelen ser, sales amoniacales y ácidos por efecto osmótico, al existir mayor concentración salina en el interior de la piel que en el propio baño. Al pasar el H<sub>2</sub>O en el interior se reduce la concentración salina produciéndose un hinchamiento alcalino (Méndez, 2007).

#### **2.1.4.1.6. Operación rendido o purgado**

El objeto del rendido o purgado es lograr por medio de encima proteolíticos, un aflojamiento y ligera peptización de la estructura del colágeno, al mismo tiempo que se produce una limpieza de la piel, del resto de epidermis, grasas, pelos, etc. La acción de los enzimas proteolíticos sobre el colágeno, consiste en una degradación interna o hidrólisis química de las fibras colagénicas sin producir productos de solubilización (Méndez, 2007).

#### **2.1.4.1.7. Operación desengrase**

La grasa natural de la piel es de una composición química bastante compleja está formada principalmente por triglicéridos, ceras, esteroides y fosfolípidos. La distribución en el corte de la piel de las sustancias grasas corresponde a un modelo de tres capas (Méndez, 2007):

- a) En el tejido adiposo adherido en el lado carne con predominio de triglicéridos.
- b) En la capa flor donde predominan las ceras.
- c) Entre la flor y la carne en donde predominan los triglicéridos, fosfolípidos y esteroides, y menor cantidad de ceras.

La necesidad de desengrase viene dado por inconvenientes que reporta su presencia en:

- Dificulta las reacciones químicas de los productos químicos con la fibra de la piel por que la grasa no es miscible con el agua.
- Por la presencia de la grasa habrá problemas de manchas oscuras y no permitirán un buen teñido y en el acabado.
- El enrranciamiento (mal olor).

#### **2.1.4.1.8. Operación piquelado (precurtido)**

Se puede considerar como un complemento del desencalado e interrupción definitiva del efecto enzimático del rendido. Tiene como objetivo, el acondicionar las pieles para el curtido, interrumpir la acción de las enzimas sobre el colágeno. La sal neutra se adiciona antes que el ácido, su misión en el baño es impedir el hinchamiento ácido del colágeno. El efecto hinchante se debe a que el colágeno se carga en medio ácido y el exceso de los iones incorporados de las sales neutras, igualan las diferencias de concentración entre la fase gel y la fase líquida. Es decir, la sal neutra (NaCl), no se combina prácticamente con la piel de manera que su concentración permanece inalterable. Una vez limpia por lavado continuo después del rendido y desengrasado, se pone el 80% de agua a 18–20 °C, se añade a continuación la sal común y debe rodar 10 minutos para disolver totalmente en el baño. Éste debe estar entre 6 y 7 °Be, luego se agrega al ácido fórmico (1:3), rodar 10 minutos y luego agregar el ácido orgánico SELLATAN P liq. y después de 10 minutos se debe controlar tanto el baño, el pH de la piel que debe ser aproximadamente 3 (Méndez, 2007). Según Méndez (2007), para generar un buen picle es necesario cumplir con las siguientes indicaciones:

- Temperatura de baño: 18-22 °C.
- Baño (flote): 80-100% Agua blanda.
- Cantidad de sal: 7-8% de peso piel ácido combinado.

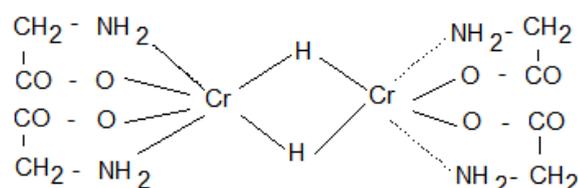
- 0.8% ácido sulfúrico (solución).
- 0.6% ácido fórmico (solución).
- Tiempo de rodar: 2.5 horas.
- Velocidad del botal: 10-12 RPM.
- pH final: 3 – 3.2.

El auxiliar para regular el pH de picle es el formiato de sodio en 1.5%, el formiato de sodio es anfótero a la vez regula el grado de flor.

#### 2.1.4.1.9. Operación curtido (cromado)

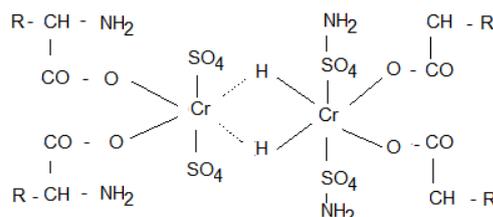
Es la operación más importante dentro de los procesos de curtido, el objetivo principal es evitar que las proteínas de la estructura fibrosa de la piel en tripa sea inestable, para lo que es importante el uso de productos curtientes, los mismos que van a modificar sus propiedades, de forma tal que el producto obtenido no se carnifique al secar, sea resistente a la acción del agua caliente, sea resistente también a la destrucción enzimática en húmedo (Mijaylova, 2004).

Esta modificación de la piel para dar un producto, el cuero que reúne estas propiedades se llama curtición, proceso que involucra el tratamiento de la piel colágeno con un agente curtiente. Está probado que para la curtición al cromo tiene importancia decisiva la reacción entre sales de cromo y sustancia piel, químicamente observada la cuestión hay que ver los grupos carboxílicos (–COOH) y aminos (–NH<sub>2</sub>) de la piel, está unidos al cromo en forma de sales complejas.



Ec. 07

Aquí puede observarse que el cromo está enlazado al mismo tiempo a los grupos ácido y a los grupos amino, en efecto un momento cualquiera de la curtición se nota siempre una fijación simultánea de ácido y óxido de cromo. Naturalmente los complejos que resultan de la curtición tienen la presencia de aniones principalmente sulfato ( $\text{SO}_4^-$ ), así como  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^-$  que entran en la composición.



Ec. 08

Se puede admitir que en el cuero cromado, el cromo puede entrar enlazado directamente al grupo carboxilo del colágeno e indirectamente a los grupos amino por medio de aniones coordinados (Mijaylova, 2004).

### 2.1.4.1.10. Operación de rebajado (raspado)

Es una operación que sirve para dar el espesor al cuero que se requiere, esto se realiza en una máquina rebajadora (Portilla, 2013).

**Tabla 1.** Operación de raspado.

Cueros curtidos (al cromo)	mm de rebajado	Tipo de cuero
Vacuno box	1.8 – 2	Zapato, boxcalf grueso
Vacuno lado	1 – 1.2	Calzado, boxcalf delgado de mujer
Vacuno Nappa	0.6 – 0.7	Delgado para vestimenta
Vacuno muebles	0.8 – 1	Para tapicería y fundas
Gamuzon	1.5 – 2	Para zapatos engamuzados tipo garrotas
Costra	1.8 – 2	Para correajes y maletines
Lonja	2 – 2.5	Para pelotas deportivas y para monturas
Ovinos	1 – 1.5	Para badana de forro
Ovinos	1 – 1.5	Para badana, carteras, casacas, guantes.
Cabras	0.6- 1	Para calzado cabritillas satinados.
Cabras	0.6 - 0.8	Para vestimenta cabritilla, casacas, carteras, etc.
Llama y alpaca	0.8 – 1	Para confeccionar tipo Nappa
Llama	1 – 1.5	Vaquetillas para repujados, artesanía
Caballos ( equinos)	1 – 1.5	Para nappa, zapatillas
Vacuno grueso	1.8 – 2.2	Vaqueton para repujados de talabartería, monturas.
Vacuno delgado	1.5 – 1.8	Vaquetas para repujados.
Llamas	1 – 1.5	Vaquetilla para artesanía monederos, carteras.

Fuente: (Portilla 2013).

#### **2.1.4.1.11. Operación de recurtición y engrase**

El objetivo de la recurtición con taninos vegetales, es de cambiar las características del cuero curtido con sales de cromo, ya que presenta dificultades al tratar de obtener determinado tipo de cuero. Hace algunos años cuando se empezó a generalizar el curtido al cromo, se estudió la posibilidad de recurtir a dichos cueros con taninos, pero notaron que al introducir dichos taninos en el cuero, este empezaba a tener propiedades de cuero curtido vegetal y al analizarlo vieron que este tipo de curtido acarrea los efectos del cuero con curtido al cromo y los efectos del curtido con taninos, pero poco tiempo después, se vio que era muy conveniente el recurtido con taninos, ya que presentaban características en el cuero que anteriormente no se había observado (Portilla, 2013). Estas son operaciones combinadas con teñido. Una vez fijado el grosor de rebajado se pesa para programar la receta o fórmula a seguir y calculamos los porcentajes de productos químicos en base al peso rebajado.

#### **2.1.4.1.12. Operación acabado**

Con pintura, acabado a la semianilina, o con complejo metálico, con una o dos manos con compresora y pistola a dispersión graduando el abanico de salida de la pistolas, finalmente se laquea con lacas preparando el sellado con disolventes orgánicos o también puede ser al agua, se realiza una sola pasada con pistola.

#### **2.1.4.2. Clasificación de los curtientes**

Los curtientes empleados para la fabricación del cuero se pueden ordenar en tres grupos principales siguiendo su constitución química así (Portilla, 2013):

**a) Curtientes poli aromáticos**

- Progálicos o formadores de ácidos, se tiene: madera de encina, de castaño de flobáfenos.
- Pirocatéticos o formadores de flobáfenos se tiene: maderas de quebracho, corteza de mimosa, catecu, etc.
- La corteza de pino (mezcla de pirogalol y pirocatequina).

**b) Curtientes minerales**

- **Polibases:** El cromo, de aluminio, de zirconio.
- **Poliácidos:** Curtientes de ácido fosfórico, silicio.

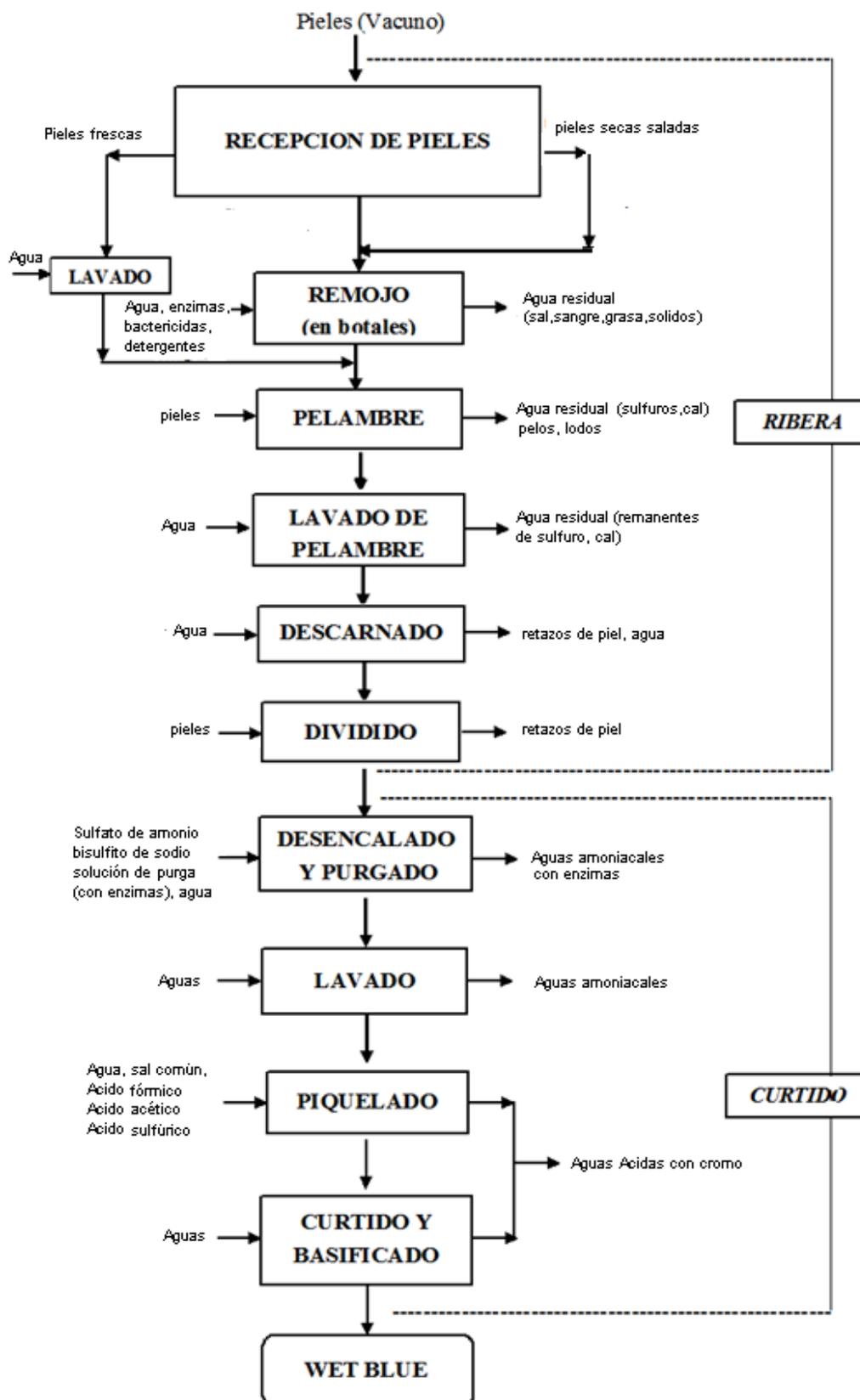
**c) Curtientes alifáticos**

- Compuestos de policondensados y polimerización.
- Derivados de parafina y grasas.

**2.1.4.3. Pruebas de curtido**

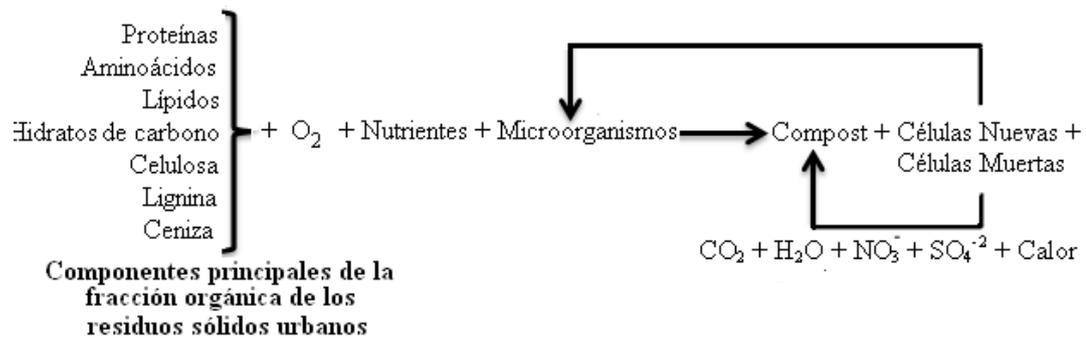
Hay varias maneras de comprobar el grado del curtido por ejemplo el pH del baño debe ser 4, otro se debe cortar un pedazo y colocarlo por 3 minutos el agua hirviendo si al cabo de éste ya no encoge o reduce su tamaño, estamos frente a un curtido pleno y firme, si aún se encogiera, habrá que agregar un poco más de bicarbonato de sodio y rodar una hora más; se usa verde bromocresol, que es un indicador, en el corte del cuero cromado, en el cuero al agregar el indicador dará coloración incolora, y azulada si aún falta, entonces el borde presentará una coloración amarillenta. Al final del curtido se descarga del botal y se deja en reposo, arrumado a fin de que escurra su líquido remanente, a la vez se dará tiempo para desarrollar las moléculas del cromo en el cuero, este reposo es necesario que permanezca por 24 horas para aserrinar y rebajar o raspar en máquina (Portilla, 2013).

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESAMIENTO DE CUERO WET BLUE



### 2.1.5. Aguas residuales

Las aguas residuales son materiales derivados de residuos domésticos o de procesos industriales, los cuales por razones de salud pública y por consideraciones de recreación económica y estética, no pueden desecharse vertiéndolas sin tratamiento en lagos o corrientes convencionales. Tratar las aguas residuales es una forma muy importante de cuidar nuestro medio ambiente. Los materiales inorgánicos como la arcilla, sedimentos y otros residuos se pueden eliminar por métodos mecánicos y químicos; sin embargo, si el material que debe ser eliminado es de naturaleza orgánica, el tratamiento implica usualmente actividades de microorganismos que oxidan y convierten la materia orgánica en  $\text{CO}_2$ , es por esto que los tratamientos de las aguas de desecho son procesos en los cuales los microorganismos juegan papeles cruciales. El tratamiento de las aguas residuales da como resultado la eliminación de microorganismos patógenos, evitando así que estos microorganismos lleguen a ríos o a otras fuentes de abastecimiento. Específicamente el tratamiento biológico de las aguas residuales es considerado un tratamiento secundario ya que este está ligado íntimamente a dos procesos microbiológicos, los cuales pueden ser aerobios y anaerobios. El tratamiento secundario de las aguas residuales comprende una serie de reacciones complejas de digestión y fermentación efectuadas por un huésped de diferentes especies bacterianas, el resultado neto es la conversión de materiales orgánicos en  $\text{CO}_2$  y otras sustancias tal como se puede apreciar en la Figura 2, así mismo se produce gas metano, este último se puede separar y quemar como una fuente de energía. Debido a que ambos productos finales son volátiles, el efluente líquido ha disminuido notablemente su contenido en sustancias orgánicas (Romero, 1999).



**Figura 2.** Producción de compost.

Las aguas residuales, también llamadas aguas negras, son una mezcla compleja que contiene agua por lo común más de 99% mezclada con contaminantes orgánico e inorgánico tanto en suspensión como disueltos. La concentración de estos contaminantes normalmente es muy pequeña, y se expresa en mg/L, esto es, miligramos de contaminante por litro de la mezcla. Esta es una relación de peso/volumen que se emplea para indicar componentes en el agua, aguas residuales, desperdicios industriales y otras soluciones diluidas. Puesto que la densidad relativa de estas soluciones diluidas es similar a la del agua, las concentraciones también se pueden considerar relaciones de peso/peso, como mg/kg o ppm (partes por millón). Sin embargo cuando la densidad de la mezcla no es 1.0 mg/L y ppm no son términos indistintos (Romero, 1999).

### 2.1.5.1. Tipos de aguas residuales

#### a) Aguas residuales municipales

Los residuos que excretan los humanos se conocen como aguas negras sanitarias. Las aguas residuales de aguas residenciales, que se describen como aguas negras domésticas, incluyen residuos provenientes de cocinas, baños, lavado de ropa y drenaje de pisos. Estas junto con los residuos líquidos de los establecimientos

comerciales e industriales, se designan como aguas residuales municipales. Estas normalmente se recogen en un sistema de alcantarillado público (alcantarillas, registros, estaciones de bombeo, etc.) y se envían a los centros de tratamiento para su eliminación sin peligro. La cantidad de aguas residuales municipales por lo común se determina a partir del uso del agua. El agua es consumida por los humanos, se emplea como medio de enfriamiento, y es necesaria para actividades como el riego de plantas y el lavado de las calles, solo del 70 al 90% llega a las alcantarillas (Romero, 1999).

#### ***b) Aguas residuales domésticas***

Aquellas procedentes de zonas de vivienda y de servicios generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas (Romero, 1999).

#### ***c) Aguas residuales industriales***

Todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial (Romero, 1999).

### **2.1.6. Aguas residuales de curtiembre**

Las aguas residuales de curtiembre presentan un alto contenido de sólidos en suspensión, niveles relativamente elevados de sustancias inhibitorias y/o recalcitrantes, como  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{S}^{-2}$ , que puede afectar el proceso biológico, por lo que suelen recibir un tratamiento físico-químico previo al biológico con el fin de precipitar al cromo y oxidar el sulfuro a sulfatos y evitar así la inhibición del sistema biológico. De los aspectos centrales que preocupan en la temática de los efluentes de la curtiembre se destacan; los sólidos en suspensión el Cromo, el Sulfuro. Una característica sobresaliente del impacto ambiental de la curtiembre es el enorme volumen de agua

que demanda y, en consecuencia, las descargas no son sólo abrumadoras sino que transportan una carga contaminante muy alta. A lo largo de todo el proceso se están vertiendo a los cursos de agua volúmenes importantes que contienen la carga de cada una de las operaciones que se han completado. Se estima que, por cuero, se utilizan, para el caso de ovinos, alrededor de 200 a 300 litros y para vacunos de 750 a 1000 litros de agua.

### 2.1.7. Desechos sólidos de la curtiembre

Los desechos sólidos están constituidos principalmente por material orgánico como proteínas, grasas, suciedades y químicos de proceso. Estos desechos pueden ser recuperados, por ejemplo los residuos del descarte se emplean para la fabricación de gelatinas y colas de carpintero, estabilizados y depositados en rellenos sanitarios o incinerados. En la Tabla 2 se indica los principales tipos de desechos producidos durante la curtiembre de cueros así como también sus cantidades típicas por unidad de peso de cuero salado (Murillo, 2005).

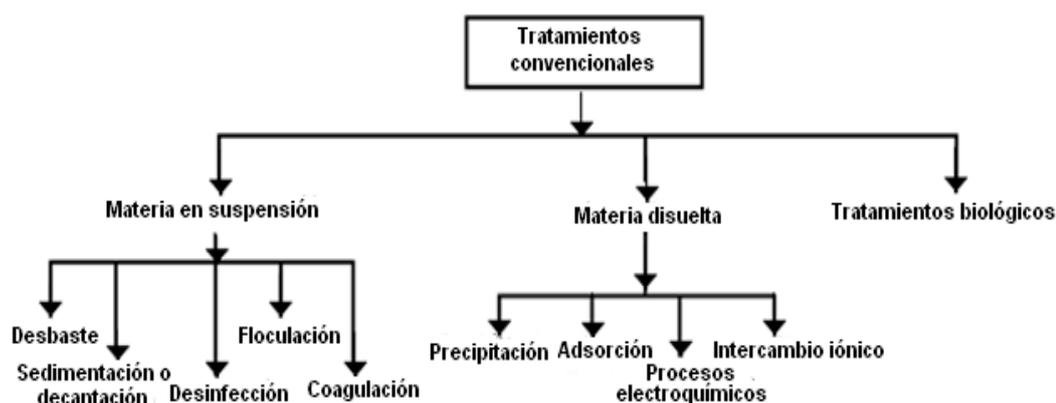
**Tabla 2.** Típicas cantidades de desechos sólidos producidos en las curtiembres.

Componente	Cantidad de desechos (kg) por 1000 kg de cuero salado
Recortes	120
Desecho del descarte	70-230
Residuos del rebajado	99
Desechos de la dividida	115
Residuos del pulido	2
Recortes del terminado	32
Sólidos en el tratamiento de lodos (de existir)	120

Fuente: Murillo 2005

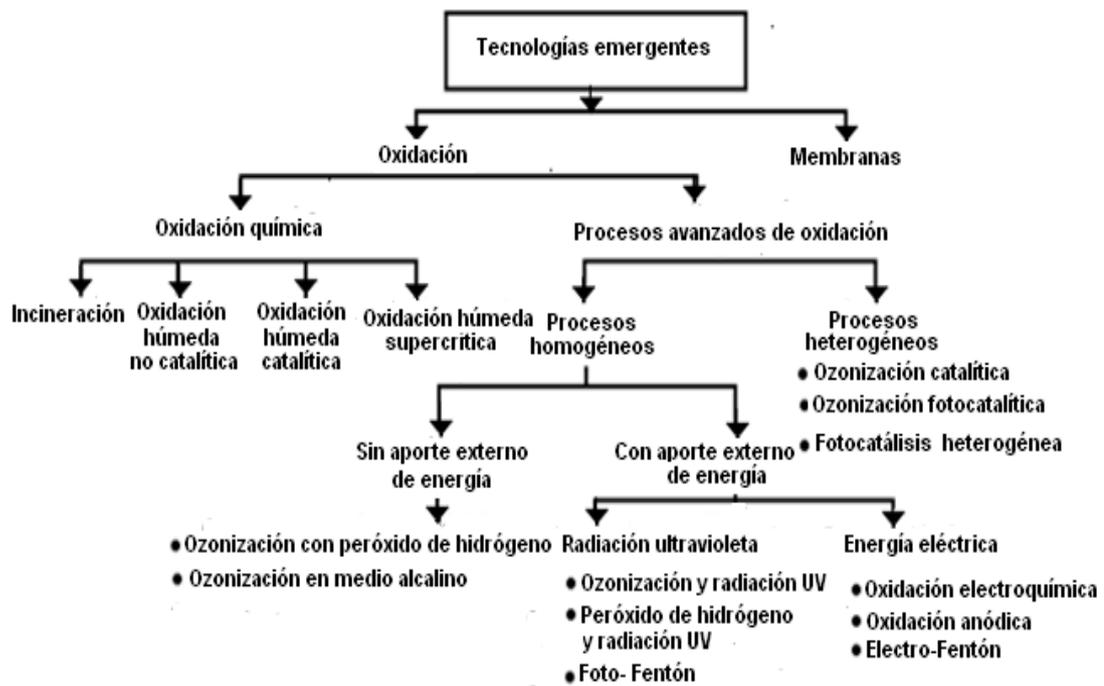
### 2.1.8. Tratamientos de aguas residuales

Existe una gran variedad de tratamientos aplicables a las aguas residuales industriales, dependiendo del tipo de contaminante a eliminar. Dichos tratamientos se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios. La clasificación más clásica es aquella que considera el tipo de proceso que sufre el compuesto, dando lugar a tratamientos físicos, que son aquéllos en los que el compuesto no sufre ninguna transformación en su estructura; tratamientos químicos, en los que se produce un cambio químico de los compuestos; y finalmente los tratamientos biológicos, en los que se recurre a la acción de los microorganismos para eliminar los contaminantes. Sin embargo, algunos autores distinguen entre tecnologías convencionales y tecnologías emergentes. Dentro de las tecnologías convencionales, hacen diferencia entre los tratamientos para la eliminación de materia en suspensión, la materia disuelta y los tratamientos biológicos.



**Figura 3.** Clasificación de los tratamientos de aguas convencionales.

Para elegir un método de tratamiento es conveniente conocer la concentración de contaminante en el agua, así como el caudal de agua a tratar, ya que en función de éstos el tratamiento recomendable es diferente (Huerga, 2005).



**Figura 4.** Tratamientos de aguas mediante tecnologías emergentes.

### 2.1.8.1. Tratamientos físico-químicos

Debido a que las aguas residuales generadas son muy complejas, se requiere un fuerte pretratamiento antes de ser sometidas a un tratamiento biológico. Dentro de los tratamientos físico-químico, las operaciones iniciales más frecuentes son: desbastes de gruesos y finos, eliminación de arenas y grasas, homogeneización y sedimentación de sólidos en suspensión, aunque generalmente para este tipo de aguas residuales ni las arenas ni las grasas constituyen un aporte importante. Desbaste: Es la operación de separación física mediante rejillas o tamices de materias sólidas arrastradas o en suspensión. El tamaño de estas materias sólidas oscila entre pequeñas y grandes partículas.

#### 2.1.8.1.1. Coagulación

Es un proceso de desestabilización química de las partículas coloidales que se producen al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados, por medio de la

adición de los coagulantes químicos y la aplicación de la energía de mezclado. La coagulación es el tratamiento más eficaz pero también es el que representa un gasto elevado cuando no está bien realizado. Es igualmente el método universal porque elimina una gran cantidad de sustancias de diversas naturalezas y de peso de materia que son eliminados al menor costo, en comparación con otros métodos. El proceso de coagulación mal realizado también puede conducir a una degradación rápida de la calidad del agua y representa gastos de operación no justificadas. Por lo tanto que se considera que la dosis del coagulante condiciona el funcionamiento de las unidades de decantación y que es imposible de realizar una clarificación, si la cantidad de coagulante está mal ajustada. Las sustancias químicas anulan las cargas eléctricas sobre la superficie del coloide, permitiendo que las partículas coloidales se aglomeren formando flóculos (Restrepo, 2009).

Los principales coagulantes utilizados para desestabilizar las partículas y producir el floculo son:

- a) Sulfato de aluminio.
- b) Aluminato de sodio.
- c) Cloruro de aluminio.
- d) Cloruro férrico.
- e) Sulfato férrico.
- f) Sulfato ferroso

#### **2.1.8.1.2. Floculación**

Es un proceso químico mediante el cual, con la adición de sustancias denominadas floculantes, se aglutinan las sustancias coloidales presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación y posterior filtrado. Es un paso del proceso de

potabilización de aguas de origen superficial y del tratamiento de aguas servidas domésticas, industriales y de la minería (Gunn et al., 2004). Los compuestos que pueden estar presentes en el agua pueden ser:

- Sólidos en suspensión;
- Partículas coloidales (menos de 1 micra), gobernadas por el movimiento browniano; y
- Sustancias disueltas (menos que varios nanómetros).

El proceso de floculación es precedido por la coagulación, por eso se suele hablar de los procesos de coagulación-floculación. Estos facilitan la retirada de las sustancias en suspensión y de las partículas coloidales. La floculación es la aglomeración de partículas desestabilizadas en microflóculos y después en los flóculos más grandes que tienden a depositarse en el fondo de los recipientes construidos para este fin, denominados sedimentadores. Los factores que pueden promover la coagulación-floculación son el gradiente de la velocidad, el tiempo y el pH. El tiempo y el gradiente de velocidad son importantes al aumentar la probabilidad de que las partículas se unan y da más tiempo para que las partículas descendan, por efecto de la gravedad, y así se acumulen en el fondo. Por otra parte el pH es un factor prominente en la acción desestabilizadora de las sustancias coagulantes y floculantes. La solución floculante más adecuada es el hidróxido de sodio o hidróxido de calcio (Gunn et al., 2004).

#### **2.1.8.2. Tratamiento por sistemas biológicos**

Los sistemas biológicos de tratamiento de aguas residuales se caracterizan por emplear microorganismos ya sea para transformar los constituyentes biodegradables (disueltos o particulados) en productos finales aceptables; también para capturar e

incorporar coloides suspendidos y no sedimentables en flóculos biológicos o biofilms; transformar o remover nutrientes como nitrógeno, fósforo. Cabe indicar que la literatura menciona que para poder llevar a cabo los diferentes tratamientos biológicos (especialmente los de tipo aerobio) se debe realizar la operación de remoción de sulfuro (Galiana, 2010).

#### **2.1.8.2.1. Tratamientos aerobios**

Lodos activados: Empleando efluentes sedimentados de curtiembre como alimentación al tanque de aireación y con una concentración de sólidos suspendidos volátiles en el licor mezcla (MLSSV por sus siglas en inglés) de 3500 mg/L se consiguen porcentajes de remoción de 80 y 90% para DQO y DBO<sub>5</sub> respectivamente, a una operación continua durante 267 días y tiempo de aireación de 12 horas. No obstante, si en este tratamiento la concentración de amoníaco y cloruros es muy elevada, la eficiencia se ve disminuida hasta el 40%. Cabe indicar también que esta alternativa de tratamiento presenta como desventajas el elevado consumo de energía y altos costos de operación y mantenimiento.

Reactores: Se han utilizado por ejemplo reactores SBR (sequencing batch reactor) acoplados con respirometría. En los mismos se ha empleado una carga de 1.9-2.1 kg DQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> en un ciclo SBR de 12 horas, se han conseguido porcentajes de remoción de 80-82% para DQO, 78-80% para TKN y 83-99% para NH<sub>3</sub>-N. (Mijaylova, 2004), (Romero, 1999).

#### **2.1.8.2.2. Tratamientos anaerobios**

Reactores anaerobios: Se han empleado reactores del tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) sometidos a un período de adaptación de 50 días que

han logrado porcentajes de remoción de DQO de 91.6% con una concentración inicial de afluente de 5575 mg/L. No obstante, si en este sistema se incrementa la concentración en el afluente hasta 10000 mg/L la efectividad se reduce en un 10% aproximadamente. El autor no hace referencia al tiempo de residencia empleado en su estudio, sin embargo, en investigaciones similares utilizando reactores UASB para la degradación de fluentes de curtiembre con una carga orgánica de 0.5 kg DQO  $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$  se han empleado tiempos de retención hidráulica de 5 días. Otros investigadores han probado sistemas UASB híbridos para el tratamiento de los efluentes de curtiembre, éstos no solo cuentan con el lodo para el tratamiento sino también con películas fijas o biofilms, los mismos requieren de tiempos de retención entre 60-70 horas a una carga hidráulica de 2.74 kg DQO  $\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$  logran porcentajes de remoción altos para DQO (mayor 90%) y entre 65-91% para tanino. Adicionalmente se han empleado reactores UAFBR (Upflow Anaerobic Fixed Biofilm Reactor) con los cuales se obtienen remociones de 60-75% de la DQO y un rendimiento para la formación de metano de 0.36  $\text{m}^3 \text{CH}_4$  kg DQO removida, incluso a elevadas cargas orgánicas y shocks de temperatura (Mijaylova, 2004), (Romero, 1999).

Bioreactores de membrana también han sido empleados, con una relación de volumen de 50% entre el tanque anóxico de desnitrificación y el aeróbico de nitrificación, bajo estas condiciones se consiguió un efluente con una DQO de 160 mg/L y 54 mg/L para el Nitrógeno total. Cuando se emplean estos reactores en secuencia y con una concentración de biomasa de 10 g/L, se consiguen porcentajes de remoción de DQO del 90% y del nitrógeno total del 60-90% (Mijaylova, 2004).

## 2.1.9. Tratamiento de las aguas residuales de curtiembre

### 2.1.9.1. Electrocoagulación

Para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos del efluente combinado de curtiembre se han probado técnicas de electrocoagulación en reactores con placas de hierro o hierro-aluminio. A un pH entre 7-9, una densidad de corriente eléctrica de  $22.4 \text{ A.m}^{-2}$  y a un flujo de alimentación del efluente mezclado de  $3.67 \text{ L/min}$  se encontraron porcentajes de remoción de SST, DQO, DBO, aceites y grasas, color, y cromo de más del 95% asociado a un tiempo de electrólisis de 20 minutos. A pesar de la eficiencia del tratamiento el mismo presenta problemas para remoción de sulfuro (el mismo debe ser previamente oxidado lo que implica costos e incorporación de otras tecnologías) y es muy dependiente del pH inicial del agua así como también del flujo a tratar. No obstante, en otro estudio empleando electrocoagulación y el proceso Electro-Fenton se consiguieron porcentajes de remoción de sulfuro del 85 al 90%, SST del 70%, DQO entre el 46 y 54% y cromo del 97%, lo que indica que esta técnica debido a las características que adquiere el efluente combinado de la curtiembre es aplicable y se obtienen muy buenos resultados (Salas, 2005).

### 2.1.9.2. Coagulación química

La coagulación química se define como el proceso de desestabilización de partículas coloidales, para que las mismas se agreguen en unidades de mayor tamaño denominadas flóculos y puedan precipitar por acción de la gravedad (NCADE, 2003). El efluente de remojo debido a sus características físico-químicas (elevada concentración de sólidos, sales, materia orgánica) puede ser sometido a un proceso

de coagulación-floculación en el que por la acción de un agente coagulante (en este caso  $\text{FeCl}_3$ ) se consigue la remoción considerable de los mismos a determinado pH.

En este proceso se emplean sales de aluminio o hierro (sulfato de aluminio y cloruro férrico) para promover la formación de flóculos a un determinado pH y que así las partículas sedimenten. Song (2004), realizó estudios de este proceso para el efluente combinado de curtiembre obteniendo porcentajes de remoción de SST del 70% (incorporando centrifugación), 30-37% de DQO, 74-99% de cromo (dependiendo de la concentración inicial), a un pH de alrededor de 7.5 y una concentración de 800 mg/L de coagulante. Este proceso no resulta tan eficiente para el efluente combinado pero para efluentes aislados caracterizados por su elevada concentración de sólidos suspendidos presente mejores resultados (Gunn et al., 2004).

#### **2.1.9.2.1. Coagulación/floculación del efluente de remojo**

La coagulación/floculación constituye una alternativa viable para el tratamiento del efluente de remojo pues la misma contribuye a disminuir la turbidez del efluente y al remover los sólidos suspendidos también contribuye a una reducción de la DQO asociada a la materia orgánica coloidal presente. Para que esta alternativa de tratamiento funcione de manera óptima es necesario investigar la dosificación óptima del coagulante, el pH, la velocidad de agitación del efluente, la velocidad de sedimentación de los flóculos formados, entre otros (Gunn et al, 2004).

#### **2.1.9.2.2. Para la remoción de cromo del efluente de curtido**

**Precipitación de cromo con álcalis y posterior disolución:** Este es un proceso dependiente del pH (el valor debe estar dentro de la zona de precipitación teórica del metal) y de la concentración inicial del mismo. Se pueden emplear diferentes

compuestos, dependiendo de las necesidades operativas en el proceso y de los costos. A continuación se mencionan algunos de los principales álcalis, sus ventajas y desventajas de uso:

**Hidróxido de calcio:** Empleando el mismo, a un pH entre 8 y 9 se logra la precipitación del cromo en forma de hidróxido (porcentajes de remoción de alrededor del 99%). Sin embargo, empleando este álcali se obtiene una considerable cantidad de lodo (365 mL de los 500 mL de agua residual corresponden a lodo de proceso) y la consistencia del mismo no promueve su adecuada sedimentabilidad (Salas, 2005).

**Hidróxido de sodio y carbonato de sodio:** Estos reactivos favorecen una precipitación rápida, sin embargo una de sus mayores desventajas es la elevada generación de lodo. Si al proceso se añaden polielectrolitos éstos facilitan la coagulación y precipitación rápida (Salas, 2005).

**Óxido de magnesio:** Se produce una precipitación lenta a un pH entre 7-9, en la misma se emplea menor cantidad de reactivo y se produce un lodo más denso susceptible a decantación. Como la principal desventaja de este método se tiene la interferencia de grasas y proteínas para la sedimentación del hidróxido. Complementario a la utilización de este reactivo se han realizado pruebas con sonicación a  $0.12 \text{ W cm}^{-3}$  para favorecer la sedimentación de las partículas y disminuir los tiempos de sedimentación de 3 horas a 1 aproximadamente (Salas, 2005). El orden de efectividad de remoción de cromo para los álcalis es el siguiente: hidróxido de calcio > hidróxido de sodio > hidróxido de amonio > carbonato de sodio. Adicionalmente, al cromo recuperado en forma de hidróxido se lo puede re-disolver empleando ácido sulfúrico concentrado e incorporarlo

nuevamente al proceso en una relación 2:1 (dos partes de sales nuevas de cromo por una parte de sales de cromo regeneradas).

**Adsorción del cromo en intercambiadores catiónicos:** Para este proceso se han empleado resinas a base de sílice-alúmina a las que se les agrega un grupo carboxilato para mejorar el desempeño en la formación de complejos con las especies de cromo. El cromo (III o VI) se recupera de la resina a través de un proceso de elución con piridina, ácido di carboxílico y solución buffer de fosfato. Los experimentos que se han llevado a cabo en columnas empacadas con la resina, partiendo de concentraciones iniciales de  $3145 \pm 24 \mu\text{g/mL}$  de Cr (III) arrojan porcentajes de remoción del 97.2%. Sin embargo, estos procesos son muy costosos (regeneración del material) y altamente dependientes de la capacidad de intercambio iónico, la temperatura, de la concentración del metal, del pH y del tiempo de contacto/agitación. Cabe indicar también que otros adsorbentes también han sido utilizados para la remoción de cromo, por ejemplo, una mezcla de aluminio silicato con carbón activado (con una capacidad de adsorción de 92 mg/g) así como también carbón activado elaborado a partir de desechos agrícolas (capacidad de adsorción de 39.5 mg/g) (Salas, 2005).

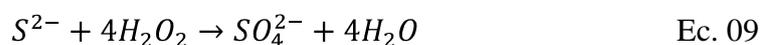
**Coagulación química:** en investigaciones realizadas para la remoción de cromo (tratamiento secundario a una remoción previa en una planta de tratamiento) empleando coagulantes como el sulfato de aluminio y el cloruro de polialuminio a diferentes pH (Gunn et al., 2004). Encontraron que a un pH de 8, una dosis de coagulante de 100 mg/L se obtuvieron concentraciones de cromo de 0.45 mg/L y una turbidez de 15.7 NTU.

### 2.1.9.3. Procesos de oxidación

Empleando sistemas en base a  $H_2O_2$  acoplados a luz UV se han conseguido porcentajes de remoción del 60% de la DQO con un tiempo de reacción de 4 horas. Empleando hipoclorito de sodio como agente oxidante, se han llegado a conseguir porcentajes de remoción del 76% de la DQO partiendo de concentraciones iniciales de más de 3000 mg/L. Cuando se emplea ozono como agente oxidante a un flujo de 42.8 mg/min durante un tiempo de alimentación de 5 minutos se encuentran remociones del 60% de la DQO, si se incrementa el flujo de entrada y el tiempo de reacción se han llegado a conseguir remociones de hasta 92% (Salas, 2005).

#### 2.1.9.3.1. Para la remoción de sulfuros del efluente de pelambre

Oxidación con peróxido de hidrógeno en condiciones alcalinas: La reacción a ocurrir se indica a continuación:



La eficacia de la reacción se acerca al 100% de remoción de sulfuro debido a que el  $H_2O_2$  se agrega en condiciones controladas y el medio de la reacción promueve un pH alcalino donde el peróxido incrementa su reactividad (Salas, 2005).

***Precipitación con sales de hierro (II) y aireación:*** Debido a la aireación se forma hidróxido de hierro (III) y azufre, el hidróxido precipita arrastrando componentes orgánicos y al azufre formado. Desventajas: formación de un volumen considerable de lodo, de no ocurrir una sedimentación adecuada las sales de hierro proveen una coloración café a los efluentes (Salas, 2005).

Acidificación con un ácido fuerte (hasta pH entre 5-5.5), seguido de la desorción del  $H_2S$  y su posterior absorción en NaOH, formándose una solución concentrada de  $Na_2S$  que puede ser reutilizada en el proceso de pelambre pues contiene un 95-97% de los sulfuros removidos. La principal ventaja es los porcentajes de remoción (más del 97-99% para el sulfuro) y como desventaja se tiene el consumo de químicos y el gasto energético requerido en aireación (Salas, 2005).

#### **2.1.9.4. Para el Tratamiento de lodos**

Debido al tratamiento del agua residual se extraen lodos producidos por la sedimentación de los sólidos sedimentables, suspendidos y por los flóculos de materia formados y removidos. Estos sólidos son generados en todas las etapas de manera que al final del tratamiento del agua se ha conseguido un volumen considerable de lodos. Estos lodos son considerados de gran carga contaminante por la alta concentración de materia orgánica. El tratamiento que se da a los lodos es el secado de los mismos mediante sistemas de desaguado, los cuales extraen hasta el 85% del agua de los lodos. El sacado del lodo ayuda al transporte y manejo del lodo así como la disminución de lixiviados en su disposición final (Portilla. 2013).

***Espesamiento y secado de los lodos:*** Para que los lodos puedan ser vertidos es necesario concentrarlos mediante una etapa de espesamiento por gravedad, previa adición de reactivos. Tras el espesamiento, el porcentaje de sólidos aumenta entre un 8-15%, para incrementar el porcentaje de sólidos en el fango se suelen efectuar alguno de los siguientes tratamientos de deshidratación: filtración a vacío, centrifugación, filtración a presión y secado térmico (Acuña. 2005).

## **2.2. MARCO CONCEPTUAL**

### **2.2.1. Aguas residuales**

Las aguas residuales son materiales derivados de residuos domésticos o de procesos industriales, los cuales por razones de salud pública y por consideraciones de recreación económica y estética, no pueden desecharse vertiéndolas sin tratamiento en lagos o corrientes convencionales (Romero, 1999).

### **2.2.2. Aguas residuales de curtido**

Son aguas residuales generadas en la industria de curtido de pieles que tienen un alto contenido de materia orgánica, sólidos, salinidad, grasas y contaminantes específicos tales como cromo, sulfuros y amoníaco (Mijaylova et al., 2003).

### **2.2.3. Curtido de pieles**

Es el proceso mediante el cual las pieles de los animales (bovinos, ovinos y porcinos) son sometidos a una serie de tratamientos con diversas sustancias llamadas curtientes entre otras diversas operaciones, destinadas a producir en ellas modificaciones químicas y físicas con el fin de convertirlas en material duradero, casi impudrescible, apenas permeable al agua y a la vez suave, elástico y flexible (Chávez, 2010).

### **2.2.4. Tratamiento**

Varios métodos, técnicas o procesos diseñados para la remoción de sólidos y/o contaminantes de efluentes o emisiones (Lee, 2005).

### **2.2.5. Remoción**

Es la reducción de la cantidad de contaminante de un efluente. La reducción puede obtenerse por medios físicos, químicos o biológicos (Lee, 2005).

### **2.2.6. Precipitación química**

La precipitación química consiste en añadir ciertos productos químicos al agua residual para conseguir que estos alteren el estado físico de los sólidos disueltos o en suspensión y se produzca una eliminación por sedimentación (Sans y Ribas, 1989).

### **2.2.7. Coagulación**

Es un proceso de desestabilización química de las partículas coloidales que se producen al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados, por medio de la adición de los coagulantes químicos y la aplicación de la energía de mezclado (Restrepo, 2009).

### **2.2.8. Floculación**

Es un proceso químico mediante el cual, con la adición de sustancias denominadas floculantes, se aglutinan las sustancias coloidales presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación y posterior filtrado (Gunn, 2004).

### **2.2.9. pH**

El pH es una medida de la concentración de iones hidrógeno y se define como  $pH = -\log(1/[H^+])$ . Es una medida de la naturaleza ácida o alcalina de la solución acuosa que puede afectar a los usos específicos del agua (Rigola, 1990).

### **2.2.10. Demanda química de oxígeno (DQO)**

La demanda química de oxígeno (DQO) corresponde a la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo (Ramalho, 1983).

### **2.2.11. Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)**

La demanda bioquímica de oxígeno se usa como una medida de la cantidad de oxígeno requerido para la degradación bioquímica de la materia orgánica en las aguas municipales, industriales y en general residuales (Ramalho, 1983).

### **2.2.12. Sólidos totales**

Se encuentran representados por el material que arrastra las aguas de suministro doméstico, industrial y agrícola durante su uso. Desde el punto de vista analítico, el contenido de sólidos totales de un agua residual se define como toda la materia remanente después de evaporar una muestra de agua a una temperatura entre 103 y 105 °C. Todo el material que tenga presión de vapor considerable a esta temperatura y se pierde durante la evaporación no se define como sólido (Ramos et. al., 2003).

### **2.2.13. Sistemas físico-químicos**

Los sistemas físico-químicos se caracterizan porque los cambios ocurren debido a la aplicación de fuerzas físicas que trabajan conjuntamente con reacciones químicas para lograr un efectivo tratamiento del agua residual cruda (Salas, 2005).

## **2.3. HIPÓTESIS**

### **2.3.1. Hipótesis general**

Conociendo los procesos físico-químicos se desarrollará un sistema de tratamiento de aguas residuales del proceso de remojo, pelambre y curtido de pieles de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-Puno.

### 2.3.2. Hipótesis específicas

- El tratamiento de aguas residuales permitirá la remoción de contaminantes de los efluentes de los procesos de remojo, pelambre y curtido de una curtiembre como son el sólido total, sulfuro y cromo a escala de laboratorio.
- La coagulación/ floculación, oxidación química y precipitación química a escala laboratorio permite la remoción de contaminantes: sólidos totales, sulfuro y cromo (III); de los efluentes de los procesos de remojo, pelambre y curtido respectivamente.
- Los lodos producidos en el tratamiento de las aguas residuales se estabilizan según su concentración.

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

En esta sección se describen los métodos analíticos empleados para caracterizar tanto las aguas residuales como el efluente de proceso, los reactivos empleados así como también los equipos utilizados. Adicionalmente, se indican los métodos de tratamiento de los efluentes a escala laboratorio y prototipo y también los métodos empleados para el tratamiento de los lodos de proceso.

#### 3.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

##### 3.1.1. Materiales

- Papel filtro Whatman N° 42
- Pipetas de 1, 5 y 10 mL.
- Bureta de 50 mL
- Probetas de 100 y 50 mL.
- Matraces Erlenmeyer de 50, 250 y 500 mL.
- Embudos de vidrio.
- Vasos de precipitados.
- Lunas de reloj.
- Capsulas de porcelana.

- Soporte universal.
- Soporte para embudos.
- Frasco lavador.
- Varilla de vidrio

### 3.1.2. Equipos

- Equipo agitador HEIDOLPH.
- pHmetro METROHM.
- Estufa de laboratorio VWR/1.300 U-2
- Mufla BARNSTEAD/FB 1410-261400 FURMACE.
- Balanza digital SARTORIUS BP 301S
- Termómetro BOEKO.
- Espectrofotómetro UV SPECTRONIC 21D.
- Bomba de aireación RIKASD AP-208 (Cap. 3L/min.).

### 3.1.3. Reactivos

- Ácido clorhídrico, HCl (J.T. Baker).
- Ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH (J.T. Baker Chemical CO).
- EDTA-Na<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.2H<sub>2</sub>O (Merck p.a).
- Yoduro de potasio, KI (J.T. Baker).
- Acetato de sodio, CH<sub>3</sub>COONa (J.T. Baker).
- Ácido ascórbico, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (Merck).
- Tiosulfato de sodio, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (Fisher).
- Dicromato de potasio, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Merck p.a).
- Sulfato de aluminio, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.14H<sub>2</sub>O (J.T. Baker).
- Hidróxido de sodio, NaOH (Merck).

- Sulfato de manganeso,  $MnSO_4$  (Merck).
- Yodo (J.T. Baker).

### **3.2. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.2.1. Aguas residuales de curtido**

Las aguas residuales a tratar en esta investigación provienen del proceso de curtido de pieles de animales de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano. Según (Mijaylova *et al.* 2003), la industria de curtido de pieles genera grandes cantidades de aguas residuales con un alto contenido de materia orgánica, sólidos, salinidad, grasas y contaminantes específicos tales como cromo, sulfuros y amoníaco.

#### **3.2.2. Caracterización de las aguas residuales de curtido**

Las aguas residuales provenientes de los procesos de remojo, pelambre y curtido se caracterizaron para la determinación de pH, sólidos totales (ST), sulfuros y concentración de cromo (III).

##### **3.2.2.1. Determinación de pH**

La medición del pH se realizó a través del método estándar (potenciométrico) empleando un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia (Anexo IA).

##### **3.2.2.2. Determinación de sólidos totales (ST)**

La determinación de sólidos totales, se realizó a través del método gravimétrico de crisoles, detallado en el Anexo IB.

### 3.2.2.3. Determinación de sulfuros

El sulfuro disuelto total se determinó a través del método volumétrico que cuyo procedimiento se adjunta en el Anexo IC.

### 3.2.2.4. Determinación de cromo (III)

La concentración de cromo (III) en las aguas residuales de curtido y muestras tratadas fueron analizadas por el método colorimétrico descrito por Den Boef *et al.* (1960) y Spínola *et al.* (1999), que consiste en la determinación espectrofotométrica de cromo con EDTA basado en la formación de un complejo de color violeta Cr(III)-EDTA lecturada a una longitud de onda de 542 nm, siendo de esta manera un método sencillo y de bajo costo para la determinación de cromo en aguas residuales de curtido (Anexo ID).

## 3.2.3. Tratamiento de las aguas residuales de curtido a escala de laboratorio

### 3.2.3.1. Tratamiento de las aguas residuales de remojo

#### *a) Ensayos de coagulación-floculación*

El procedimiento prueba de jarras (jar-test) es el método más utilizado para la determinación del coagulante óptimo y su dosis, además de otros parámetros como velocidad de agitación, tiempo de mezcla, temperatura y pH. Consiste en una serie de recipientes a los que se adicionan distintas dosis de coagulantes. Una serie de agitadores se introducen simultáneamente en dicha serie de recipientes, produciendo una agitación fuerte, que genera una mezcla íntima. Se ha utilizado un vaso de precipitado, con equipo de agitación y control de la velocidad (Figura 5), que consiste sencillamente en un agitador de velocidad graduable entre 0–300 rpm, con un motor que garantizó la igualdad en las condiciones de agitación. El agitador

actúa sobre un vaso de precipitado transparente de forma alta, de 500 mL de capacidad, de modo que en el vaso se pueda aplicar diferentes tratamientos y compararlos bajo las mismas condiciones de agitación.



**Figura 5.** Instalación experimental para el ensayo de coagulación.

Mediante diferentes ensayos en el equipo se determinaron los parámetros para el proceso de coagulación-floculación para favorecer la mezcla:(Restrepo, 2009)

- Volumen de muestra de agua residual (250 mL).
- Tipo y dosificación de coagulante (100-250 mg/L).
- pH óptimo para la coagulación (5 – 7.5).
- Tiempo de residencia en reactor coagulación (60 min.).
- Velocidad de agitación para la fase de coagulación (100 – 300 rpm).
- Tipo y dosificación de floculante (2 mg/L).
- Tiempo de residencia de floculación.
- Velocidad de agitación para la floculación.

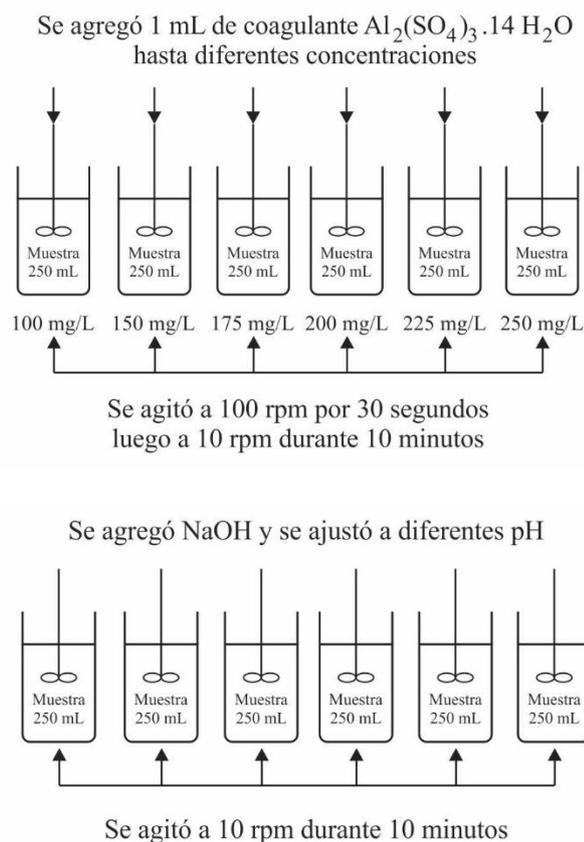
Las variables que promueven la coagulación-floculación son el gradiente de la velocidad, el tiempo y el pH. El tiempo y el gradiente de velocidad son importantes

al aumentar la probabilidad de que las partículas se unan y da más tiempo para que las partículas descendan, por efecto de la gravedad, y así se acumulen en el fondo. Por otra parte el pH es un factor prominente en acción desestabilizadora de las sustancias coagulantes y floculantes.

Para determinar la dosis óptima de coagulante a ser añadida, fueron realizadas siguiendo el método de (Restrepo. 2009) el ensayo para seis muestras de agua residual con un volumen de 250 mL, se probaron con diferentes dosis de coagulante (sulfato de aluminio), asociadas a diferentes valores de pH las cuales se ajustaron utilizando soluciones de hidróxido de sodio al 0.5% y ácido clorhídrico 0.1 N. La mínima dosis a la que se obtuvo una remoción significativa de sólidos totales (ST) se escogió como la dosis óptima.

Inicialmente se debe hacer una prueba para determinar el intervalo en el cual se halla la concentración óptima de coagulante, para esta investigación se probó concentraciones de 100, 150, 175, 200, 225 y 250 mg/L del coagulante  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (partiendo de una solución de 10 g/L) y el valor de pH asociados a las mismas.

Para empezar la prueba se agregó 1 mL de coagulante ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) a 250 mL de agua residual de la etapa de remojo y se verificó su pH, seguidamente se realizó una mezcla a 100 rpm por 30 segundos en un agitador. Luego se añadió NaOH y se ajustó el pH, a continuación se cambia a una mezcla lenta a 10 rpm durante 10 minutos para fomentar la formación de los flóculos. Una vez concluida la agitación se deja sedimentar las muestras durante 30 minutos para que los flóculos sedimenten por acción de la gravedad y se filtra.



**Figura 6.** Diagrama del proceso de coagulación-floculación.

La remoción de los sólidos de las aguas residuales a ser muestreadas se determina a través de la medición la concentración de sólidos totales según el método descrito en el Anexo IB.

### 3.2.3.2. Tratamiento de efluentes de pelambre

Los experimentos de oxidación de sulfuros de los efluentes de pelambre se realizaron siguiendo el procedimiento descrito por (Salas.2005) en la cual empleo sulfato de manganeso como catalizador. Para realizar nuestros experimentos, el volumen de efluente tratado fue de 3 litros, para ello se acondiciono un recipiente de 15 litros de capacidad provista de un aireador. Para la oxidación de sulfuros se empleó sulfato de manganeso ( $\text{MnSO}_4$ ) como catalizador en una relación de  $0.4 \text{ kg MnSO}_4/\text{m}^3$  de agua

residual de pelambre. Mediante una pequeña bomba de aireación se proporcionó aire al recipiente por la parte inferior a través de un conducto provisto de un difusor en su extremo para una mejor distribución del aire en el agua residual con un flujo de 3 L/min la que se mantuvo constante durante todo el proceso de oxidación.

### **3.2.3.3. Tratamiento de los efluentes de curtido por precipitación**

La precipitación química para la remoción de cromo y sólidos totales (ST) de las aguas residuales fueron realizadas siguiendo el procedimiento descrito por (Mijaylova. 2003). Para nuestro experimento se añadió hidróxido de sodio en una muestra de 250 mL para luego agitarlas a 150 rpm durante 5 minutos con un agitador mecánico garantizando una mezcla total del hidróxido de sodio seguidamente se continuo con una mezcla lenta a 40 rpm durante 30 minutos y luego se dejó sedimentar la muestra para la precipitación de los flóculos formados.

La influencia del efecto de dosificación del agente precipitante se realizó a las siguientes condiciones:

- Concentraciones de NaOH: 1, 3, 7, 10, 15, 20 y 25%.
- pH constante: 9.
- Mezcla rápida a 150 rpm durante 5 minutos.
- Mezcla lenta a 40 rpm durante 30 minutos.
- Tiempo de sedimentación de 24 horas.

La influencia del pH se evaluó tomando en consideración los siguientes parámetros de operación:

- pH variable: 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11.
- Concentraciones de NaOH constante: 15%.

- Mezcla rápida a 150 rpm durante 5 minutos.
- Mezcla lenta a 40 rpm durante 30 minutos.
- Tiempo de sedimentación de 24 horas.

El tiempo de sedimentación fue evaluada a las siguientes condiciones de operación:

- Tiempo de sedimentación variable: 5, 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos.
- Concentración de NaOH constante: 15%.
- pH constante: 10.
- Mezcla rápida a 150 rpm durante 5 minutos.
- Mezcla lenta a 40 rpm durante 30 minutos.

El porcentaje de remoción de sólidos totales (ST) y Cr(III) se calculó empleando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Ec. 10}$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de ST ó Cr(III) (mg/L) y  $C_f$  es la concentración final de ST ó Cr(III) (mg/L).

#### 3.2.3.4. Determinación de la velocidad inicial de sedimentación de lodos

Para la determinación de la velocidad de sedimentación del lodo que contiene hidróxido de cromo obtenido del proceso de precipitación de los efluentes de pelambre y curtido, se utiliza el método de la probeta graduada (de 100 mL) descrito por (Mijaylova, 2003). Para esto se prepararon diluciones con diferentes concentraciones de lodos (33.08, 16.54, 11.03, 8.27 y 6.62 g de lodo/L) y se determina la distancia que recorre la interfase entre la zona clarificada y la zona coagulada a diferentes tiempos.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES

Las aguas residuales del proceso de curtido de pieles de animales de la planta de curtido de la Facultad de Ingeniería Química fueron obtenidas a la salida de las etapas de remojo, pelambre y curtido sin ningún tratamiento excepto una filtración a través de un tamiz. En la Tabla 3 se detalla las principales características de las aguas residuales del proceso de curtido.

**Tabla 3.** Características de las aguas residuales del proceso de curtido.

PARÁMETRO	AGUA RESIDUAL		
	REMOJO	PELAMBRE	CURTIDO
pH	7.5	13.43	4.48
Sólidos totales (ST) [mg/L]	2050.00	114000	74000.00
Sulfuros [mg/L]	-	1127.59	-
Concentración de cromo (III) [mg/L]			1110.83

Fuente: Elaboración propia.

Según la Tabla 3, en la etapa de remojo se emplean abundante agua para recuperar la humedad natural de las pieles secas o saladas, la eliminación de la sal, tierra, sangre y excrementos. Estas aguas residuales tuvieron un pH igual a 7.50, ya que en esta etapa

no se emplean productos químicos que modifiquen drásticamente el pH natural del agua empleada. La concentración de sólidos totales (ST) fue 2050 mg/L, debido a la tierra, sangre y excrementos presentes en el agua residual.

En la etapa de pelambre de las pieles se utiliza productos químicos como la cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y sulfuros ( $\text{NaHS}$  ó  $\text{Na}_2\text{S}$ ) o mezcla de los dos, debido a esto tendríamos un alto pH (13.43) de las aguas residuales procedentes de esta etapa. También estas aguas residuales presentaron altas concentración de sólidos totales (ST) (114000 mg/L) por la lana y restos de piel presentes. La concentración de sulfuros fue 1127.591 mg/L la que se debe principalmente al empleo de sales como el sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).

Según la literatura el curtido de las pieles se realiza a un pH ácido entre 4.1 y 4.3, motivo por el cual el pH de las aguas residuales de curtido fue 4.48. Estos efluentes también presentaron una concentración de sólidos totales (ST) igual a 74000 mg/L a razón del contenido de pelo y restos de piel en el agua residual. Debido al uso de sales de cromo (III) como agentes curtientes (alumbre de cromo o sulfatos básicos de cromo) la concentración de cromo (III) en las aguas residuales fue 1110.827 mg/L.

## **4.2. TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES**

### **4.2.1. Etapa de remojo**

#### **4.2.1.1. Ensayos de coagulación – floculación de los efluentes de remojo**

En este apartado se ha estudiado la reducción de sólidos totales presente en las aguas residuales mediante el proceso de coagulación y utilizando como coagulante sulfato de aluminio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . El objetivo final de esta evaluación fue obtener las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de coagulación. Para ello, se han realizado diversos experimentos de coagulación sobre aguas residuales de remojo.

Los experimentos fueron realizados con 250mL de agua residual, las variables de operación fueron el pH (7.5) y la dosis de coagulante (de 100 a 250 mg/L), se varió la velocidad de agitación (100rpm luego a 10 rpm) y el tiempo de mezcla (30 segundos a 10 min.), con objeto de establecer sus influencias en los procesos ensayados. Los resultados de los experimentos se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Determinación de la dosis óptima y pH para la coagulación-floculación del efluente de remojo.

Muestra de agua	Concentración $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (mg/L)	Volumen coagulante (mL)	pH inicial	pH final	ST		% Remoción
					$C_0$ [mg/L]	$C_f$ [mg/L]	
1	100	10.0	7.5	7.17	2050	238	88.390
2	150	15.0	7.5	6.73	2050	197	90.390
3	175	17.5	7.5	6.54	2050	104	94.927
<b>4</b>	<b>200</b>	<b>20.0</b>	<b>7.5</b>	<b>6.35</b>	<b>2050</b>	<b>71</b>	<b>96.537</b>
5	225	22.5	7.5	6,27	2050	79	96.146
6	250	25.0	7.5	6.15	2050	86	95.805

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 4, experimentalmente se determinó que a una concentración de 200 mg/L de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  y pH de 6.35 se logra una remoción de ST del 96.54%, convirtiéndose dicha concentración en la dosis óptima a suministrarse para que se formen los flóculos en el efluente de remojo y sedimenten.

Con los resultados obtenidos en la Tabla 4, se realizaron ensayos de coagulación-floculación variando el tiempo de sedimentación en el rango de 0 a 60 minutos, concentración de 200 mg/L de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  y pH 6.35 constantes.

Los resultados obtenidos del seguimiento del tiempo de sedimentación en los ensayos se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Remoción de ST a distintos tiempos de tratamiento.

N°	Concentración de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [mg/L]	pH	Tiempo (min)	ST		% Remoción
				$C_0$ [mg/L]	$C_f$ [mg/L]	
1	200	6.35	0	2050.00	2050.00	0.00
2	200	6.35	3	2050.00	1178.00	42.537
3	200	6.35	7	2050.00	647.00	68.439
4	200	6.35	15	2050.00	358.00	82.537
5	200	6.35	25	2050.00	146.00	92.878
6	200	6.35	45	2050.00	82.00	96.000
<b>7</b>	<b>200</b>	<b>6.35</b>	<b>60</b>	<b>2050.00</b>	<b>25.00</b>	<b>98.780</b>

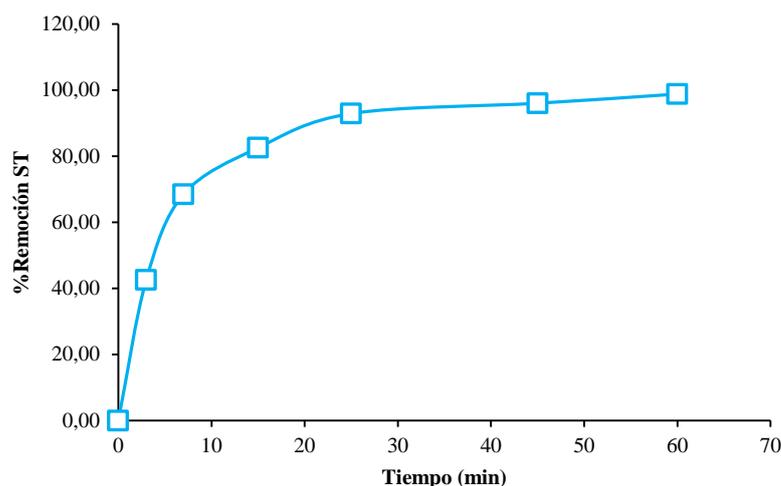
Fuente: Elaboración propia.

Los porcentajes de remoción de sólidos totales de la Tabla 5 fueron calculados empleando la siguiente ecuación:

$$\% \text{Remoción de ST} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Ec. 11}$$

Para el experimento N° 2 de la tabla 5 reemplazando datos en la ecuación tenemos el siguiente resultado del porcentaje de remoción de ST:

$$\% \text{Remoción de ST} = \frac{2050.00 - 1178.00 \text{ mg/L}}{2050.00 \text{ mg/L}} \times 100 = 42.537\%$$



**Figura 7.** Efecto del tiempo en la remoción de ST.

En la Tabla 5 y Figura 7, se muestra el porcentaje de remoción de sólidos totales (ST) en función del tiempo, la remoción ST del agua residual es rápida en los primeros 3 minutos (42.537%) debido a los procesos de coagulación en el cual los componentes en suspensión o disolución del agua residual (tierra, sangre y excrementos) son desestabilizados por la solución de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$  mediante la superación de las fuerzas que mantienen su estabilidad y floculación donde las partículas desestabilizadas se unen para formar grandes partículas estables o aglomeradas para luego sedimentar y la posterior reducción de la concentración de sólidos totales. A los 60 minutos se obtuvo una remoción del 98.780%.

#### 4.2.2. Etapa de pelambre

Se realizó la oxidación catalítica de los sulfuros presentes en las aguas residuales del proceso de pelambre empleando  $MnSO_4$  como catalizador en un recipiente de 15 litros de capacidad a nivel de laboratorio variando el tiempo de oxidación en el rango de 0 a 6 horas; manteniendo constante el volumen de agua residual (3 litros), la cantidad de catalizador (0.4 g/L) y el flujo de aire (3 L/min). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Remoción de sulfuros a distintos tiempos de tratamiento.

N°	Cantidad de MnSO <sub>4</sub> (g/L)	Tiempo, (hora)	Sulfuros		%Remoción sulfuros
			C <sub>0</sub> [mg/L]	C <sub>f</sub> [mg/L]	
1	0.4	0	1127.59	1127.59	0.000
2	0.4	1	1127.59	721.38	36.024
3	0.4	2	1127.59	462.18	59.012
4	0.4	3	1127.59	352.56	68.733
5	0.4	4	1127.59	231.99	79.426
6	0.4	5	1127.59	137.08	87.843
<b>7</b>	<b>0.4</b>	<b>6</b>	<b>1127.59</b>	<b>96.41</b>	<b>91.450</b>

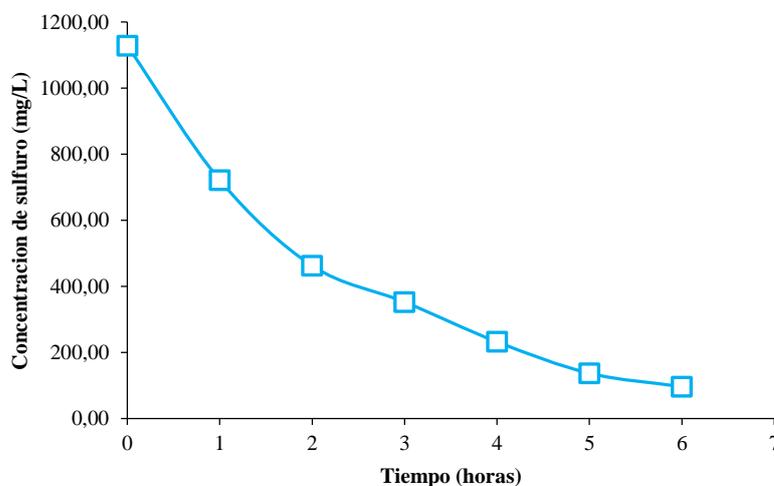
Fuente: Elaboración propia.

Los porcentajes de remoción de sulfuros de la Tabla 5 fueron calculados empleando la siguiente ecuación:

$$\%Remoción\ de\ sulfuros = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \tag{Ec. 12}$$

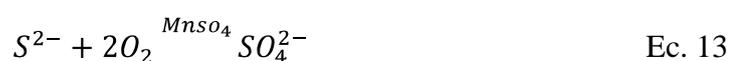
Para el experimento N°2 de la tabla 6, el porcentaje de remoción de sulfuros de las aguas residuales de pelambre fue:

$$\%Remoción\ de\ sulfuros = \frac{1127.59 - 721.38\ mg/L}{1127.59\ mg/L} \times 100 = 36.024\%$$



**Figura 8.** Variación de la concentración de sulfuros en función del tiempo.

De acuerdo a la Tabla 6 y Figura 8, se observa la variación de la concentración de sulfuro en función del tiempo. La concentración de sulfuro disminuye a medida que pasa el tiempo, a un tiempo cero la concentración de sulfuro en el agua residual fue de 1127.591 mg/L y al cabo de 6 horas fue de 96.413 mg/L que representa un porcentaje de remoción de 91.450%. Según (Salas. 2005) el mecanismo de oxidación de sulfuros a sulfatos por aireación usando como catalizador sulfato de manganeso es la siguiente:



#### 4.2.3. Etapa de curtido

Las aguas residuales del proceso de curtido presentan altos contenidos de materia orgánica, sólidos, salinidad, grasas y contaminantes específicos, tales como cromo, sulfuros y amoníaco (Mijaylova *et al.*, 2003). Se realizaron varios experimentos empleando como agente precipitante NaOH para el estudio de la influencia de la dosificación del agente precipitante, pH y tiempo de sedimentación para la remoción de Cr(III) y sólidos totales (ST) de las aguas residuales.

##### 4.2.3.1. Influencia de la dosificación del agente precipitante

El estudio de la influencia de la concentración de NaOH se realizó en el rango de 1 a 25%, con un volumen de 250 mL de agua residual de curtido a pH 9.04, una mezcla rápida a 150 rpm durante 5 minutos, mezcla lenta a 40 rpm durante 30 minutos en un agitador y sedimentación por 24 horas para la remoción de Cr(III) y sólidos totales (ST). Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Remoción de Cr(III) y ST a distintas concentraciones de NaOH.

N°	Concentración de NaOH	pH	Cr(III)			ST		
			C <sub>0</sub> [mg/L]	C <sub>f</sub> [mg/L]	% Remoción	C <sub>0</sub> [mg/L]	C <sub>f</sub> [mg/L]	% Remoción
1	0%	9.04	1110.827	1110.83	0.000	74000	74000	0.000
2	1%	9.04	1110.827	166.388	85.021	74000	25500	65.541
3	3%	9.08	1110.827	112.096	89.909	74000	25500	65.541
4	7%	9.05	1110.827	80.425	92.760	74000	24000	67.568
5	10%	9.05	1110.827	62.328	94.389	74000	23500	68.243
6	15%	9.01	1110.827	60.066	94.593	74000	22000	70.270
7	20%	9.03	1110.827	48.755	95.611	74000	21000	71.622
<b>8</b>	<b>25%</b>	<b>9.03</b>	<b>1110.827</b>	<b>23.871</b>	<b>97.851</b>	<b>74000</b>	<b>10000</b>	<b>86.486</b>

Fuente: Elaboración propia.

Los porcentajes de remoción de Cr(III) y ST de la Tabla 7 fueron calculados empleando las siguientes ecuaciones:

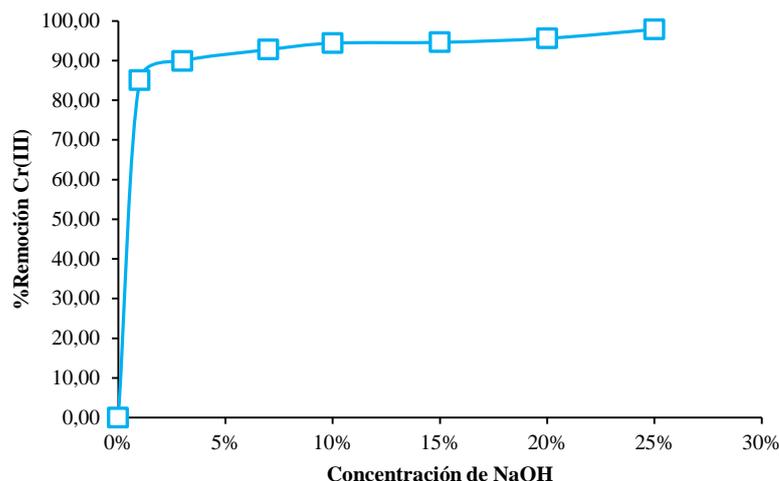
$$\%Remoción\ de\ Cr(III) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Ec. 14}$$

$$\%Remoción\ de\ ST = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Ec. 15}$$

Para el experimento N°2 de la tabla 7, los porcentajes de remoción de Cr(III) y ST de las aguas residuales de curtido fueron:

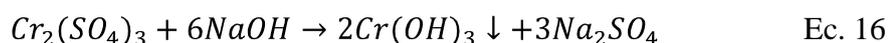
$$\%Remoción\ de\ Cr(III) = \frac{1110.827 - 166.388\ mg/L}{1110.827\ mg/L} \times 100 = 85.021\%$$

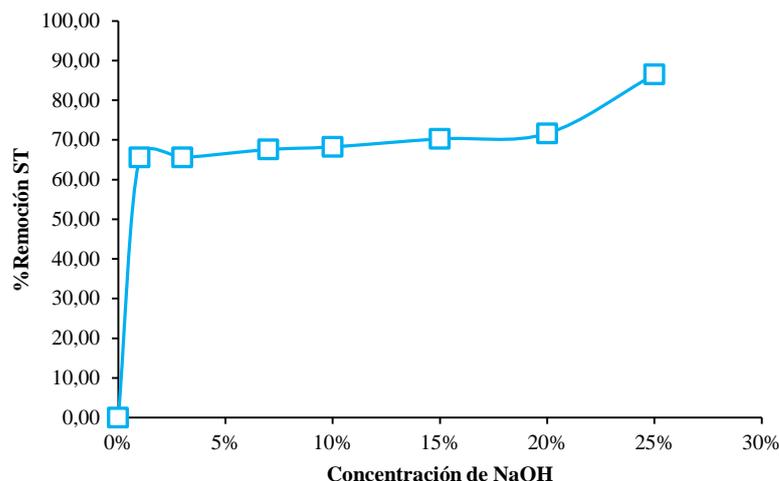
$$\%Remoción\ de\ ST = \frac{74000 - 25500}{74000} \times 100 = 65.541\%$$



**Figura 9.** Efecto de la concentración de NaOH en la remoción de Cr(III).

En la Figura 9, se observa que la precipitación del cromo (III) como hidróxido de cromo presenta un mínima remoción de 85.021% (166.388 mg/L) a una dosis de NaOH al 1% y una máxima remoción de 97.851% (80.425 mg/L) a una dosis de NaOH al 25%, en el cual el proceso se inició con una concentración de 1110.827 mg/L. A medida que se aumenta la concentración del agente precipitante también se incrementa el porcentaje de remoción de cromo. Según (Mijaylova *et al.*2003), los precipitados más factibles de aplicación práctica para la remoción de cromo trivalente son los hidróxidos como el NaOH y Ca(OH)<sub>2</sub>. Considerando que el cromo trivalente presente en las aguas residuales a tratar es generalmente un sulfato que tiene la siguiente reacción:





**Figura 10.** Efecto de la concentración de NaOH en la remoción de ST.

Según la Figura 10, se observa que la precipitación de ST presenta la misma remoción para concentraciones del agente precipitante de NaOH de 1 y 3%, registrándose a estas concentraciones una remoción del 65.541%. A una concentración del 25% de NaOH se obtiene una máxima remoción de ST (86.486%). En trabajos de recuperación y reutilización de cromo de aguas residuales de curtiembre realizado por (Ortiz. 2012) empleando hidróxido de sodio, redujo la concentración de cromo desde niveles promedio de 2475 mg/L hasta niveles inferiores a 1 mg/L. En tratamientos similares realizados por Córdova *et al.* (2014) de las aguas residuales de curtido por precipitación con hidróxido de sodio (5.5 g/L) reportaron reducciones de las concentraciones de cromo de 2000 mg/L a 2.50 mg/L. Los tratamientos de efluentes de curtiembre realizados por Salas (2005) empleando magnesia comercial con un contenido de 65% de MgO logró una remoción de cromo del 99.9% (cromo en el efluente final fue igual a 0.0072 mg/L).

Los tratamientos realizados en las aguas residuales de curtiembre con sulfato de sodio reportado por Ortiz y Carmona (2015), indicaron reducciones de concentración de cromo en estas aguas de 2475 mg/L hasta niveles inferiores a 1 mg/L. Por otro

lado en similares estudios reportados por Swathi *et al.* (2014) para la remoción de cromo de aguas residuales de curtiembre empleando como agente adsorbente polvo de cactus, logrando reducir la concentración de cromo de 2667 mg/L a 0.87 mg/L.

#### 4.2.3.2. Influencia del pH

La influencia del pH en la remoción de Cr(III) y ST se realizó variando el pH en el rango de 5 a 10 y manteniendo constante el volumen de muestra de agua residual (250 mL), la concentración de NaOH (15%), con una mezcla rápida a 150 rpm durante 5 minutos seguido de una mezcla lenta a 40 rpm durante 30 minutos en un agitador y finalmente las muestras se dejaron sedimentar por 24 horas para luego filtrarlos y determinar las concentraciones de cromo y sólidos totales en el filtrado. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Remoción de Cr(III) y ST a distinto pH.

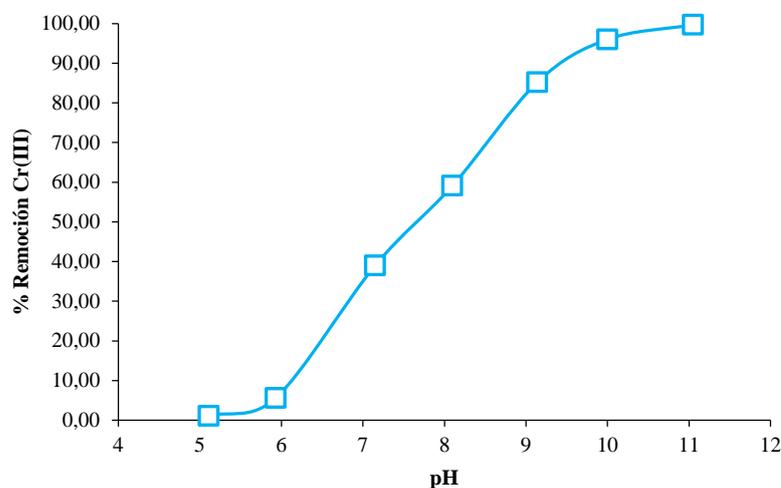
Nº	Concentración de NaOH	pH	Cr(III)			ST		
			C <sub>0</sub> [mg/L]	C <sub>f</sub> [mg/L]	% Remoción	C <sub>0</sub> [mg/L]	C <sub>f</sub> [mg/L]	% Remoción
1	15%	5.11	1110.827	1098.400	1.119	74000	56900	23.110
2	15%	5.93	1110.827	1048.633	5.599	74000	41700	43.649
3	15%	7.15	1110.827	677.637	38.997	74000	33900	54.189
4	15%	8.10	1110.827	453.683	59.158	74000	30500	58.784
5	15%	9.14	1110.827	164.125	85.225	74000	30500	58.784
6	15%	10.00	1110.827	44.231	96.018	74000	29500	60.135
7	<b>15%</b>	<b>11.05</b>	<b>1110.827</b>	<b>3.512</b>	<b>99.684</b>	<b>74000</b>	<b>26500</b>	<b>64.189</b>

Fuente: Elaboración propia.

Los porcentajes de remoción de Cr(III) y ST en el estudio de la influencia del pH de la Tabla 8 fueron calculados según las ecuaciones 14 y 15. Para el experimento N° 1 tenemos los siguientes resultados:

$$\% \text{Remoción de Cr(III)} = \frac{1110.827 - 1098.4 \text{ mg/L}}{1110.827 \text{ mg/L}} \times 100 = 1.119\%$$

$$\% \text{Remoción de ST} = \frac{74000 - 29000}{74000} \times 100 = 60.811\%$$



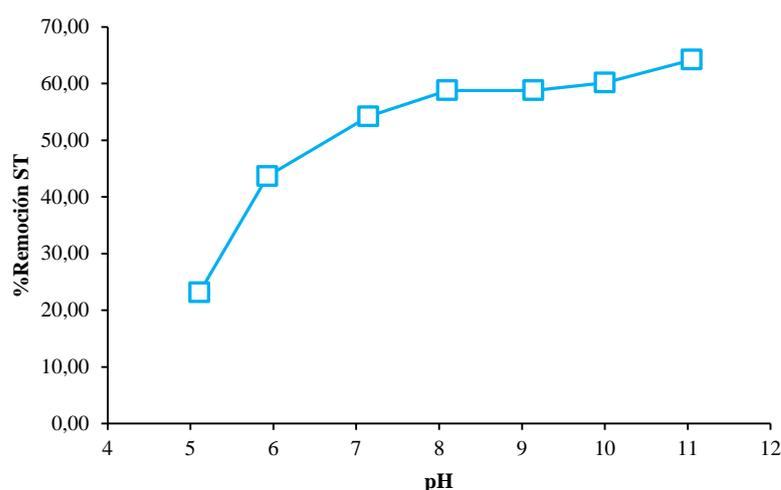
**Figura 11.** Efecto del pH en la remoción de Cr(III).

Las especies de cromo en solución acuosa fueron estudiadas por (Rai *et al.* 1987), los resultados de estos estudios indicaron que las especies más importantes son  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr(OH)}_3^0$  y  $\text{Cr(OH)}_4^-$ . Para las especies de cromo en solución acuosa, las especies hidroxilo son las más dominantes  $\text{CrOH}^{2+}$  a valores de pH entre 3.8 a 6.3, la especie  $\text{Cr(OH)}_2^+$  se forma en un intervalo muy estrecho de pH entre 6.27 y 6.84, entre un pH 7 y 11 la forma predominante es  $\text{Cr(OH)}_3^0$  y la solubilidad del hidróxido es mínima, a valores de  $\text{pH} > 11$  se encuentran la especie  $\text{Cr(OH)}_4^-$ .

Según la Tabla 8 y Figura 11, el porcentaje de cromo (III) aumenta a medida que se incrementa el valor del pH. Se obtiene un bajo porcentaje de remoción (1.119%) a un

pH de 5.11. En el diagrama de especies de Cr(III) (Ver Anexo II) a este pH predominan las especies  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  las cuales no precipitan permaneciendo en solución en las aguas residuales de curtido. Por otro lado a pH de 11.05 se obtuvo un porcentaje de remoción de 99.684% debido a que a este pH el cromo se encuentra como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  que tienen una solubilidad mínima y precipita, la cual explicaría el porqué de los altos porcentajes de remoción obtenidos a este pH.

En la investigación reportado por Córdova *et al.*, (2014) alcanzaron altos porcentajes de remoción a pH de 9.99 y valores mínimos a pH 7.36 y a valores superiores de pH 9.99 se produjo una redisolución de hidróxido de cromo por peptización que consiste en la redispersión de una sustancia recién precipitada, por efecto de un ion común con el precipitado, en este caso exceso de iones hidroxilo y proteína en forma aniónica. Según el reporte realizado por Esmaeili *et al.* (2005) el incremento del pH de 8.5 a 9.5 favoreció en la remoción de cromo de las aguas residuales de curtido empleando hidróxido de sodio. En el trabajo realizado por (Echavarría *et al.* 1998), para la remoción de cromo de aguas residuales de curtiembre con bentonita, obtuvieron el mejor resultado a un pH inicial de 7.5.



**Figura 12.** Efecto del pH en la remoción de ST.

En la Tabla 8 y Figura 12 se puede apreciar que el agente coagulante (NaOH) desestabiliza los componentes en suspensión o disolución presentes en el agua residual para su posterior aglomeración.

El mínimo porcentaje de remoción se tiene a pH 5.11 (23.110%), posteriormente la remoción de ST va aumentando a medida que aumenta el pH hasta llegar a un pH 7.15 (neutralidad), consecutivamente hay una micro remoción hasta pH 8.10 donde la remoción de ST fue del 58.784%. Seguidamente la remoción se mantuvo constante a pH 9.14. Luego se puede observar una micro remoción del 64.189% a un pH 11.05,

Desde el punto de vista del proceso de remoción se decido trabajar a un pH en el rango de 10 a 11.

#### **4.2.3.3. Influencia del tiempo**

En los experimentos el tiempo de sedimentación se varió en el rango de 0 a 90 minutos y se mantuvo constante el volumen de muestra de agua residual (250 mL), la concentración de NaOH, pH 9.83, con una mezcla rápida a 150 rpm durante 5 minutos, una mezcla lenta a 40 rpm durante 30 minutos con un agitador de paletas y tiempo de sedimentación de 24 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Remoción de Cr(III) y ST a distintos tiempos.

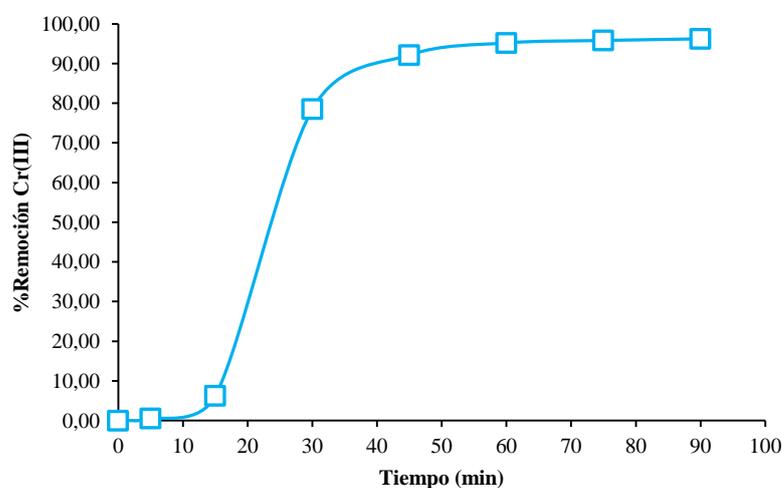
N°	Concentr. NaOH	pH	Tiempo min	Cr(III)			ST		
				C <sub>0</sub> [mg/L]	C <sub>f</sub> [mg/L]	% Remoc.	C <sub>0</sub> [mg/L]	C <sub>f</sub> [mg/L]	% Remoc.
1	15%	9.83	0	1110.827	1110.827	0.00	74000	74000	0.000
2	15%	9.83	5	1110.827	1105.187	0.508	74000	26500	64.189
3	15%	9.83	15	1110.827	1041.846	6.210	74000	25500	65.541
4	15%	9.83	30	1110.827	238.777	78.505	74000	24000	67.568
5	15%	9.83	45	1110.827	87.212	92.149	74000	24000	67.568
6	15%	9.83	60	1110.827	53.279	95.204	74000	22500	69.595
7	15%	9.83	75	1110.827	46.493	95.815	74000	22500	69.595
<b>8</b>	<b>15%</b>	<b>9.83</b>	<b>90</b>	<b>1110.827</b>	<b>41.968</b>	<b>96.222</b>	<b>74000</b>	<b>19500</b>	<b>73.649</b>

Fuente: Elaboración propia.

Los porcentajes de remoción de Cr(III) y ST en el estudio de la influencia del tiempo de sedimentación de la Tabla 9 fueron calculados según las ecuaciones 14 y 15. Para el experimento N° 2 tenemos los siguientes resultados:

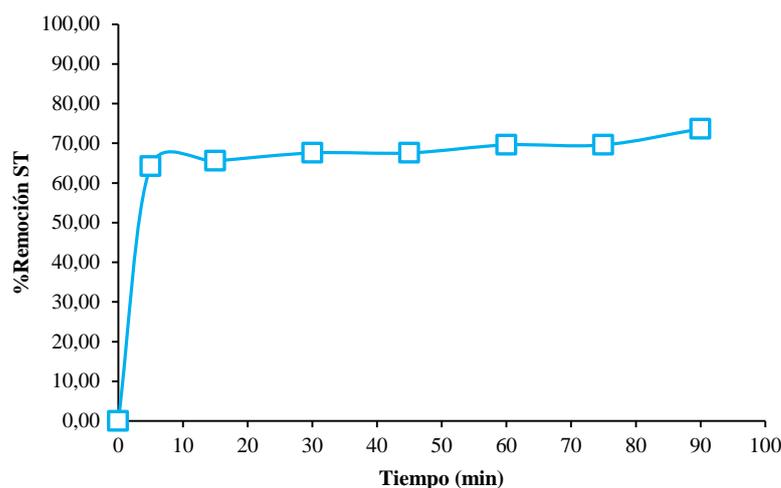
$$\%Remoción\ de\ Cr(III) = \frac{1110.827 - 1105.187\ mg/L}{1110.827\ mg/L} \times 100 = 0.508\%$$

$$\%Remoción\ de\ ST = \frac{74000 - 26500}{74000} \times 100 = 64.189\%$$



**Figura 13.** Efecto del tiempo en la remoción de Cr(III).

En la Tabla 9 y Figura 13, se observa como la remoción de cromo se produce de forma lenta hasta alcanzar los 30 minutos en la cual el porcentaje de remoción de cromo fue del 78.505%, seguida de una remoción más gradual hasta alcanzar el porcentaje máximo de remoción de 96.222%. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se puede establecer que a un tiempo de 120 minutos sería suficiente para asegurar una alta remoción de cromo de los efluentes de curtido de pieles.

**Figura 14.** Efecto del tiempo en la remoción de ST.

Según la Tabla 9 y Figura 14 se observa como la remoción de ST se produce de manera muy rápida en los primeros 5 minutos en la cual se tuvo un porcentaje de remoción de 64.189%, seguida de una leve remoción hasta llegar a un máximo porcentaje de remoción del 73.649%.

### 4.3. TRATAMIENTO DE LOS LODOS GENERADOS EN EL PROCESO

#### 4.3.1. Velocidad y caracterización inicial de sedimentación de lodos en el proceso

Una vez concluida los ensayos de remoción de los efluentes de remojo, pelambre y curtido, se observó la formación de lodos de los procesos correspondientes. Empleando 200 mL correspondiente al efluente mezclado se tiene que luego de una sedimentación de entre 1-2 días se obtuvo un volumen de lodo correspondiente al 35-40% del volumen de la mezcla, como sobrenadante se eliminó el resto es decir entre 120 y 130 mL.

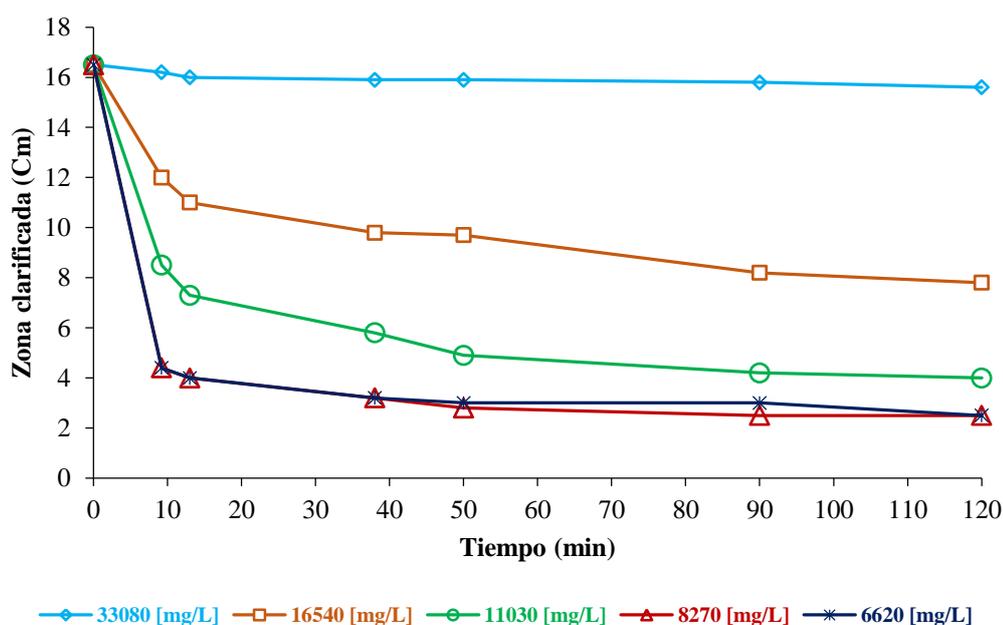
Los sólidos se determinaron realizando una filtración previa del material para eliminar el exceso de agua, por tal motivo se formó una torta de lodo. Adicionalmente para estos lodos se determinó la velocidad de sedimentación en función de la concentración de los mismos. El objetivo de esta determinación es contar con un parámetro de diseño que permita efectuar de manera óptima la separación sólido líquido.

En la Figura 17, se presenta la altura de la posición de la interfase en función del tiempo para diferentes concentraciones de lodos (las mismas que se obtienen realizando diluciones desde 1:1 hasta 1:5 del lodo de proceso). En base a estas curvas, se determinaron las velocidades de sedimentación en función de la concentración resumidas tanto en la Tabla 11 como en la Figura 17.

**Tabla 10.** Altura de la posición de la interfase a diferentes concentraciones.

Tiempo (min)	Zona clarificada (cm)				
	33080 [mg/L]	16540 [mg/L]	11030 [mg/L]	8270 [mg/L]	6620 [mg/L]
0	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
9.2	16.2	12	8.5	4.4	4.4
13	16	11	7.3	4	4
38	15.9	9.8	5.8	3.2	3.2
50	15.9	9.7	4.9	2.8	3
90	15.8	8.2	4.2	2.5	3
120	15.6	7.8	4	2.5	2.5

Fuente: Elaboración propia.



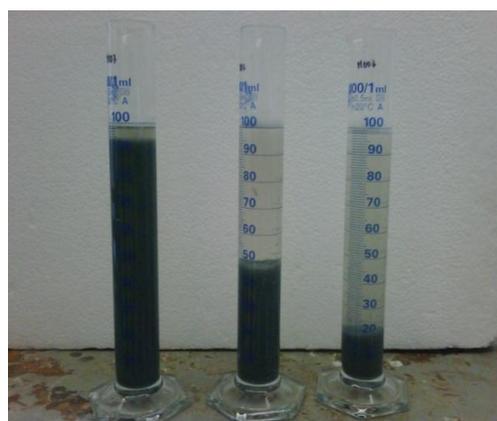
**Figura 15.** Altura de la posición de la interfase a diferentes tipos para las diferentes concentraciones de lodo de proceso.

Como se puede apreciar en la Tabla 10 y Figura 15, la velocidad de sedimentación no es constante sino que se presentan tres zonas claramente identificadas: en la zona de sedimentación la velocidad se mantiene constante (de esta zona es de dónde se reportan las velocidades de sedimentación), en la zona de transición en cambio la

velocidad disminuye rápidamente mientras que en la zona de compresión la velocidad de sedimentación disminuye mucho más lentamente.



**Figura 16.** Probeta para el ensayo de sedimentabilidad.

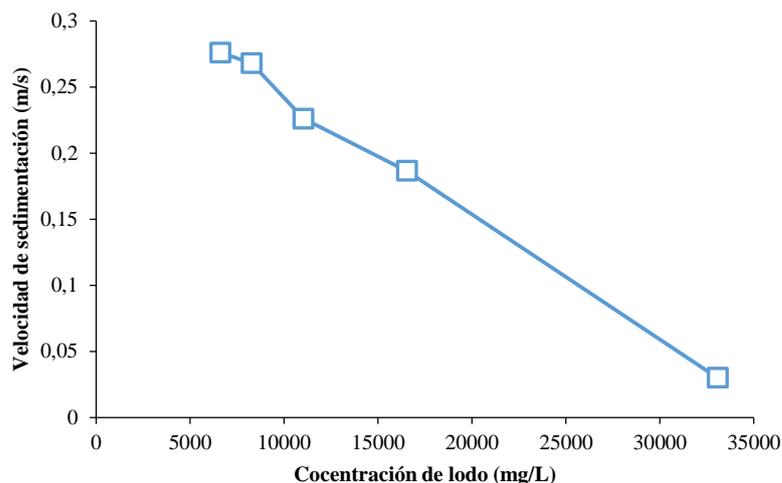


**Figura 17.** Determinación de velocidad de sedimentación de los lodos.

**Tabla 11.** Velocidades de sedimentación a diferentes concentraciones de lodo.

Concentración (mg/L)	Vel. Sed (cm/min)	Vel. Sed (m/s)
33080	0.0300	0.000005
16540	0.1865	0.000031
11030	0.2260	0.000038
8270	0.2680	0.000045
<b>6620</b>	<b>0.2760</b>	<b>0.000046</b>

Fuente: Elaboración propia.



**Figura 18.** Velocidad de sedimentación (m/s) en función de la concentración de sólidos en la mezcla (mg/L).

La Tabla 11 y el gráfico de la Figura 18 nos muestra la dependencia de la velocidad de sedimentación con respecto a la concentración de lodo en la cual a medida que aumenta la concentración de sólidos disminuye la velocidad de sedimentación, los lodos se van depositando en el fondo de la probeta.

## CONCLUSIONES

- El sistema de tratamiento de las aguas residuales de los procesos de curtido de pieles de animales de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química la UNA-Puno, comprendieron los procesos de coagulación y floculación en la etapa de remojo, oxidación de sulfuros de la etapa de pelambre y adsorción-precipitación en la etapa de curtido.
- El tratamiento de las aguas residuales de remojo, la coagulación/floculación con sales de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  resulto ser una alternativa eficiente removiendo los sólidos totales (ST) en un 98.78%. la oxidación de sulfuros de las aguas residuales de pelambre se consiguió aireando y catalizado con  $\text{MnSO}_4$ , cuyo porcentaje de oxidación de sulfuro fue del 91.45%. mediante la precipitación con NaOH se lograron reducir las concentraciones de solidos totales (ST) y cromo (III) hasta en un 96.22% y 73.65% respectivamente.
- La estabilización de los lodos consistió en la sedimentación a diferentes concentraciones, donde la velocidad de sedimentación dependió de la concentración de lodos. Para concentraciones de 33.08 gr/L y 6.62 gr/L de lodo la velocidad de sedimentación fue de 0.03 cm/min y 0.27 cm/min respectivamente.

## RECOMENDACIONES

- Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos, y con el objetivo de mejorar y completar el tratamiento de lodos de aguas residuales en la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-PUNO se realizan las siguientes recomendaciones en trabajos futuros.
- La Universidad como institución científica y técnica deben seguir promoviendo el desarrollo de trabajos de tesis e investigación sobre tratamiento de aguas residuales.
- El sistema propuesto en esta investigación constituye un tratamiento preliminar, por lo que se recomienda analizar la incorporación de un sistema adicional de tratamiento de materia orgánica y sólidos o sino incluir este efluente a los demás obtenidos de la curtiembre para realizar un tratamiento más completo, pero en ausencia de contaminantes dificultosos y riesgosos como el cromo y el sulfuro.
- Se debería realizar una investigación en la que analice la factibilidad de mezclar controladamente los efluentes básicos (remojo y sus lavados + pelambre y sus lavados) con los efluentes ácidos (desencalado y lavados + curtido y lavados) para lograr remociones comparables a las presentadas en este estudio.
- También se recomienda realizar una caracterización del recurtido, poniendo atención en el contenido de ácido sulfhídrico en la mezcla a fin de proponer un proceso para su remoción, con lo cual se evitarían los problemas de contaminación.
- La curtiembre objeto de esta investigación debe considerar la incorporación de criterios de buenas prácticas ambientales en sus procesos de fabricación de cuero, de modo que se reduzcan las concentraciones de los contaminantes en sus efluentes y el consumo de agua, la cantidad de residuos y emisiones. Adicionalmente debería realizar un análisis de factibilidad y un balance económico de las ventajas y desventajas de la incorporación de estos criterios en los procesos.

**BIBLIOGRAFÍA**

Angelinetti, A. y Cantera, C., (1987). Remojo, Depilado y sus Aguas Residuales. Problemas y soluciones, Buenos Aires, Argentina Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC).

Albert, L. A., (1997) Introducción a la Toxicología Ambiental. Centro Panamericano de ecología humana (ECO/UPS). METEPEC Estado de México. MEXICO

Alzate, A. y Tobón, O., (2004). Manual Ambiental Sectorial. Proyecto Gestión Ambiental en la Industria de la Curtiembre.

American Public Health Association (APHA), (1998). Standard Methods for the examination of water and wastewater, Washington D.C.

Artiga, A. P., (2005). Contribución a la mejora del tratamiento biológico de aguas residuales de la industria de curtidos. Tesis para optar al grado de Doctor por la Universidad de Santiago de Compostela. España.

Campos, C. V., (2013). Análisis y mejora de procesos de una curtiembre ubicada en la ciudad de Trujillo. Tesis para optar el Título de Ingeniero Industrial, Pontificia Universidad Católica del Perú.

Chavarri, J. y Lezana, G. (1845). Elementos de Química con sus principales aplicaciones a la medicina, a las artes y a la industria. Por A. BOUCHARDAT. Agregado a la Facultad de medicina de Paris.

Chávez, P. A., (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, 9(17), pp. 41-50.

Córdova, B. H., Vargas, P. R., Cesare, C. M., Flores, P. L. y Visitación, F. L. (2014). Tratamiento de las aguas residuales del proceso de curtido tradicional y alternativo que utiliza complejantes de cromo. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 80(3), pp. 183-191.

Den Boef, G., De Jong, W. J., Krijn, G. C. and Poppe, H., (1960). Spectrophotometric determination of chromium (III) with EDTA. *Analytica Chimica Acta*, Issue 23, pp. 557-564.

Echavarría, I. A., Moreno, C. M., Ramirez, O. C., Tamayo, M. C. y Saldarriaga, M. C. (1998). Uso de bentonite en aguas residuales de curtiembres para la remoción de Cr(III). *Revista Colombiana de Química*. 27(1), pp. 83-88.

Esmaeili, A., Mesdaghi, N. A. and Vazirinejad, R. (2005). Chromium (III) removal and recovery from tannery wastewater by precipitation process. *American Journal of Applied Sciences* 2(10), pp. 1471-1473.

Figuroa, N. A. (1994). *Curso Básico de Toxicología Ambiental*. Centro Panamericano de ecología humana (ECO/UPS). METEPEC Estado de México. MEXICO

Galiana, M. V., (2010). Estudio experimental de minimización de la contaminación de efluentes de la industria de curtidos aplicando reutilización de baños residuales y tratamientos con procesos de membrana y biológicos. Dpto. Ingeniería Química y Nuclear, Universidad Politécnica de Valencia.

García; M. M., (1993). *Guía Técnica para la minimización de residuos en curtiembre*. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, (CEPIS). Lima, Perú.

Gunn, A. D., Giorgetti, R., Gillot, N., Wishart, S., Pedley, S., (2004). *Use of sewage sludge in construction*. Londres CIRIA.

Huerga, P. E., (2005). Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes. Tesis. Universidad de Valencia.

Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear (IBTEN) y Centro de Investigaciones Nucleares (CIN). (2004). Proyecto 05-Recuperación de cromo y su reuso en curtiembres. CNI, CPTS, GEARENA, PCDSMA, USAID y IBTEN. Bolivia.

Lee, C. C. (2005). Environmental Engineering Dictionary (4th. ed.). United States of America: Government Institutes.

Medina, L. F., (2015). Investigando en Ingeniería. Edit. UNAS. Arequipa.

Méndez, R., (2007). Producción limpia en la industria de curtiembre: Servicio de Publicación e Intercambio Científico, Universidad de Santiago de Compostela.

Mijaylova, N. P., López, A. S., Ramírez, C. E. y Cardoso, V. L., (2003). Tecnología para la remoción y recuperación del cromo trivalente en efluentes de curtido de pieles. Ingeniería Hidráulica en México, 18(1), pp. 21-37.

Mijaylova, P. y Juárez, M., (2004). Remoción de sulfuros en efluentes de pelambre para su recuperación y aprovechamiento. Biblioteca Virtual de Desarrollo sostenible y salud ambiental. Colombia.

Murillo, C. E., (2005). Optimización de parámetros reguladores del proceso de engrase en la producción de cuero de alpaca. Tesis para optar el título de Ingeniero Químico, UNA-Puno.

Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes (NCADE). (2003). Recurso agua. Libro VI Anexo I, Ministerio del Ambiente. Lima-Perú.

Ortiz, P. N. (2012). Recuperación y reutilización de cromo de las aguas residuales de curtiembres de San Benito, Bogotá. Intekhnia. 7(2), pp. 143-161.

**Portilla, P. A., (2013).** Análisis técnico ambiental del proceso de la curtiduría Serrano de la ciudad Ambato y diseño de la planta de tratamiento de las aguas residuales. Tesis Universidad Central del Ecuador facultad de Ingeniería en Geología, Minas, Petróleos y Ambiental carrera de Ingeniería Ambiental.

**Rai, D., Eary, L. E. & Zachara, J. M., 1989.** Environmental chemistry of chromium. *The Science of the Total Environment*, Issue 86, pp. 15-23

**Ramalho, R. S. (1983).** Tratamiento de aguas residuales. México: Editorial Reverté, S.A.

**Ramos, O. R., Sepúlveda, M. R. y Villalobos, M. F. (2003).** El agua en el medio ambiente: Muestreo y análisis. Editado por Universidad Autónoma de Baja California y México por Plaza y Valdés, S.A. de C.V. Primera edición. México.

**Restrepo Osorno. (2009)** Sistemas Simplificado de Floculación en Acodal, Seminario internacional sobre tecnología, para potabilización de aguas Cali Colombia.

**Rey De Castro Rosas, A. C., (2013).** Recuperación de cromo (III) de efluentes de curtido para control ambiental y optimización del proceso productivo. Tesis para optar el Título de Licenciado en Química. Pontificia Universidad católica del Perú Facultad de Ciencias e Ingeniería. Lima-Perú.

**Rigola, L. M. (1990).** Tratamientos de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales. Editorial Marcombo S.A. España.

**Romero, R. J. A., (1999).** Tratamiento de Aguas Residuales por Lagunas de estabilización. Escuela Colombiana de Ingeniería. México.

**Saer, A. y Monroy, N., (2002).** La problemática ambiental, sus causas y la caracterización de los sectores productivos colombianos. Introducción a la Producción Más Limpia, Escuela de Ingeniería Industrial, Universidad de Los Andes, Colombia.

Salas, C. G. (2005). Reuso de cromo en el tratamiento de efluentes de una curtiembre. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*. 8(2). pp. 61-67.

Salas, G., (2005). Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento del agua residual de una curtiembre. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*. 8(1), pp. 49-54.

Sans, F. R. y Ribas, J. P. (1989). *Ingeniería ambiental: Contaminación y tratamientos*. Editorial Marcombo S.A. Colombia.

Spínola, C. A., Rosa, A. J., Carvalho A., Costa S., Andrade K. M. y Gomes T. L., (1999). Uso de irradiação de microondas na determinação espectrofotométrica de cromo con EDTA. *Quím. Nova*, 22(2).

Swathi, M., Sathya, S. A., Aravind, S., Ashi, S. P., Gobinath, R. and Saranya, D. (2014). Experimental studies on tannery wastewater using cactus poder as an adsorbent. *Journal of Applied Sciences and Engineering Research*. 3(2), pp. 436-445.

Tayupanda, P. S., (2010). *Diseño de un sistema de tratamiento de agua residual del proceso de pelambre para su reutilización, curtiembre pieles Puma*. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Tesis de grado para la obtención del Título de Ingeniero Químico. Ecuador.

Yapijakis, C., (1992). *Planning for success in industrial pollution prevention programs*. Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, USA.

## ANEXOS

**ANEXO I****PROTOCOLOS DETALLADOS DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS****ANEXO IA****MEDICIÓN DE pH**

En cada caso seguir las instrucciones del fabricante tanto para el medidor de pH como para la preparación y almacenamiento de los electrodos para su uso. Antes de utilizar, remover los electrodos de la solución de almacenamiento, enjuagarlos y secarlos con un paño suave, colocarlos en la solución buffer inicial y ajustar el punto de isopotencial. Seleccionar un segundo buffer cuyo pH no difiera en más de 2 unidades del pH de la muestra y llevar la muestra y el buffer a la misma temperatura, la cual puede ser la temperatura ambiente, una temperatura fija la cual puede ser 25 °C o la temperatura de una muestra reciente. Retirar los electrodos del primer buffer, enjuagarlos completamente con agua destilada, secarlos y sumergirlos en el segundo buffer. Registrar la temperatura medida y ajustar la perilla de temperatura del medidor de manera tal que el instrumento indique el valor del pH a la temperatura del ensayo (esto es un ajuste de pendiente) (APHA, 1998).

**ANEXO IB****DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES (ST)**

***Preparación de la cápsula de evaporación:*** Para la determinación de sólidos totales se calentó la capsula limpia durante una hora a 103 – 105 °C. Enfriar y almacenar en un desecador la cápsula hasta el momento que sea necesario usarla. Pesarla inmediatamente antes de usarla.

**Análisis de muestras:** Seleccionar el volumen de muestra adecuado para obtener un residuo entre 2.5 y 200 mg. Pipetear un volumen medido de muestra bien mezclada, mientras se continua mezclando, en una cápsula previamente tarada. Evaporar hasta sequedad en una estufa de secado. Cuando se efectúa la evaporación en una estufa de secado disminuir la temperatura hasta 2 °C por debajo del punto de ebullición para prevenir salpicaduras. Secar la muestra evaporada por lo menos durante una hora en una estufa de secada a 103-105 °C, enfriar la cápsula en un desecador hasta la temperatura ambiente y pesar. Repetir el ciclo de secado, desecación, enfriamiento y pesada hasta obtener un peso constante, o hasta que la variación de peso sea menor que el 4% del peso previo o menor que 0.5 mg, según cual sea menor. Durante el pesado de la muestra seca es necesario estar alerta a cambios en el peso de la muestra debido a la exposición al aire o a la degradación de la muestra. Analizar por lo menos el 10% de todas las muestras por duplicado. Las determinaciones por duplicado deben coincidir dentro del 5% de su peso promedio. Calcular los sólidos totales mediante la siguiente fórmula (APHA, 1998).

$$\text{Sólidos totales } \frac{mg}{L} = \frac{A - B \times 1000}{V_m}$$

Dónde:

A = Peso, expresado en mg de la capsula más peso del residuo seco.

B = Tara, expresada en mg, de la cápsula.

V<sub>m</sub> = Volumen de muestra expresado en mL.

## ANEXO IC

### DETERMINACIÓN DE SULFUROS

La técnica empleada para la determinación de sulfuros, es la valoración iodométrica con solución de 0.025 N de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (tiosulfato de sodio). Esta permite la determinación del ion sulfuro sin sufrir interferencias por parte de las sustancias orgánicas disueltas y de otros iones presentes en el baño descargado del pelambre. El procedimiento que se sigue es el siguiente (APHA, 1998):

1. Tomar 10 mL de la muestra (descarga del baño de pelambre filtrada) y diluir a 100 mL con agua destilada (dilución 1:10)
2. Verter 10 mL de solución 0.025 N de KI (yoduro de potasio) en un Erlenmeyer a 250 mL el cual debe exceder la cantidad de sulfuro presente, agregar 2 mL de ácido clorhídrico 6 N.
3. Verter 10 mL de la muestra diluida en una pipeta y descargar bajo la superficie de la solución de KI (yoduro de potasio) con agitación constante.
4. Agregar as yodo si el color del yodo desaparece, hasta que permanezca el color.
5. Titular con una solución de 0.025 N de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , cuando la muestra presente un color ligeramente amarillo, agregar más gotas de solución de almidón y continuar titulando hasta que el color desaparezca. La concentración de sulfuros se determinó mediante la siguiente fórmula:

$$S^{2-} \frac{mg}{L} = \frac{AxB - CxD \times 16\ 000}{mL \text{ de muestra}}$$

Dónde: A = mL de solución de yodo empleados.

B = Normalidad de la solución de yodo empleada.

C = mL de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastados en la titulación.

D = Normalidad de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  empleada.

## ANEXO ID

## DETERMINACIÓN DE CROMO (III)

En la determinación espectrofotométrica de cromo con EDTA forma un complejo violeta a pH 2.5-5.0 bajo condiciones normales. La formación del complejo puede acelerarse irradiando la mezcla reactante con energía de microondas. El complejo Cr(III)-EDTA se forma completamente en 3 minutos de irradiación de microondas siendo un método espectrofotométrico simple y rápido para la determinación de cromo (Spínola *et al.*, 1999).

**Solución patrón de cromo 0.048 mol/L.** Fue disuelto 3.536 g de dicromato de potasio en agua completando el volumen a 500 mL ácido ascórbico 0.57 mol/L. Fue disuelto 10 g de ácido ascórbico con agua y completando el volumen a 100 mL. La solución fue preparada inmediatamente antes de usarla.

**Solución de ácido etilendiaminotetracético (EDTA) 0.1 mol/L.** Fue disuelto 9.25 g de sal sódica de EDTA en agua, completando el volumen a 500 mL.

**Solución tampón ácido acético/acetato de sodio mol/L.** El pH fue de 4.75. Fue preparada ajustando una solución de acetato de sodio mol/L con solución de ácido acético mol/L.

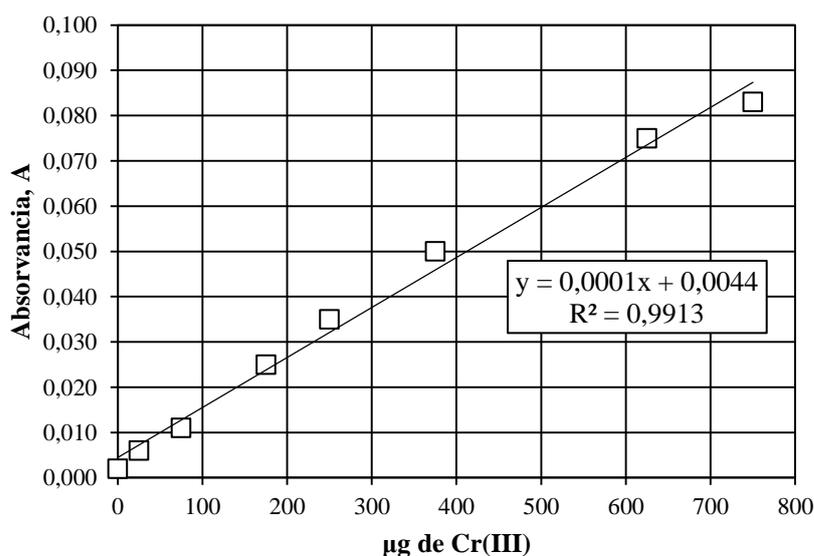
Todas las soluciones fueron preparadas a partir de reactivos de grado analítico usando agua destilada.

**Instrumentos:** La medición del espectro de absorción fue obtenida en un espectrofotómetro UV-visible, como fuente de energía se utilizó un horno de microondas.

**Procedimiento:** Transferir una alícuota de la solución patrón que contenga de 0.8 a 25 mg de cromo en un matraz de 250 ml. Se adiciona 20 mL de solución EDTA. 2 mL de solución de ácido ascórbico, 5 mL de tampón y 10 mL de agua. Esta solución se lleva al microondas por 3 min (en la presente investigación se utilizó una estufa de laboratorio donde las muestra fueron calentadas a 110 °C por 2 horas), luego se deja enfriar la solución a temperatura ambiente. Se transfiere la solución a un matraz volumétrico de 100 mL y se afora el volumen con agua desionizada y se efectúa la lectura a 542 nm.

**DISOLUCIÓN PARA LA CURVA ESTÁNDAR DE CROMO (III)**

N° de Matraz	B	I	II	III	IV	V	VI	VII
Solución estándar de Cr(VI) de 100 mg/L (mL)	0	0.25	0.75	1.75	2.5	3.75	6.25	7.5
Solución EDTA 0.1 M (mL)	5	5	5	5	5	5	5	5
Solución ácido ascórbico 0.57 M (mL)	1	1	1	1	1	1	1	1
Solución tampón ácido acético/acetato de sodio (mL)	1	1	1	1	1	1	1	1
Agua destilada (mL)	5	5	5	5	5	5	5	5
Producción de color a 60 °C por dos horas y enfriar								
Agua destilada aforo (mL)	25	25	25	25	25	25	25	25
Concentración de Cr(III) (µg)	0	25	75	175	250	375	625	750



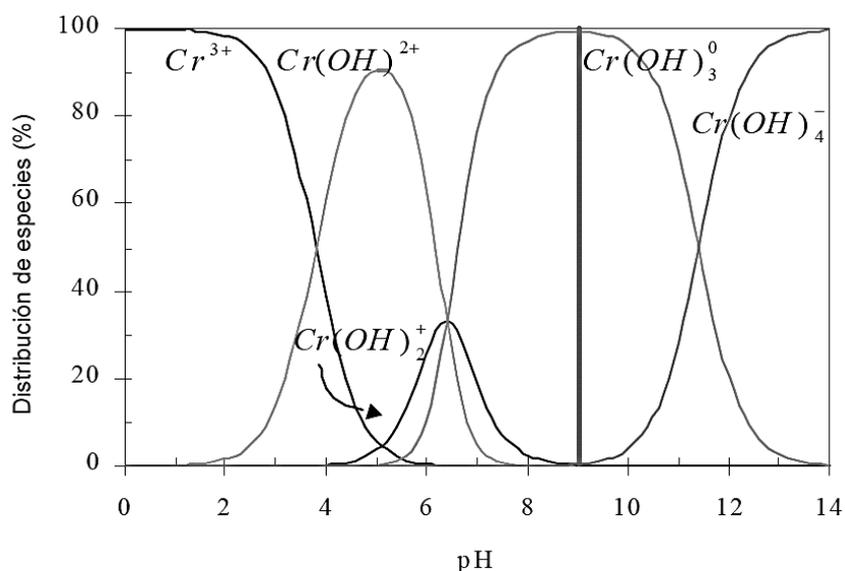
**Figura ID.** Curva de calibración de cromo (III).

La concentración de cromo se determinó empleando la siguiente ecuación:

$$\frac{mg}{L} Cr III = \frac{\mu g Cr (en 25 mL de volumen final)}{V (mL de muestra original)}$$

## ANEXO II

El diagrama distribución de especies de Cr(III) en función del pH provee un esbozo generalizado de las especies acuosas dominantes y sus estabildades. Sin embargo, solo es válido para condiciones de equilibrio químico.



**Figura II.** Distribución de especies de Cr(III) en función del pH de una solución en equilibrio con  $Cr(OH)_3(s)$

Fuente: Instituto Boliviano de Ciencias y Tecnología Nuclear (2004) y Centro de Investigaciones Nucleares.

**ANEXO III**

**IMÁGENES DEL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE REMOJO**



**MUESTRA DE AGUA RESIDUAL DEL REMOJO**



**PRECIPITACIÓN DE LOS COÁGULOS CON SULFATO DE ALUMINIO**



**FILTRANDO EL AGUA RESIDUAL DE REMOJO TRATADA**



**RESIDUOS DEL FILTRADOS DEL AGUA RESIDUAL DE REMOJO TRATADA**



**AGUA TRATADA Y MUESTRA**

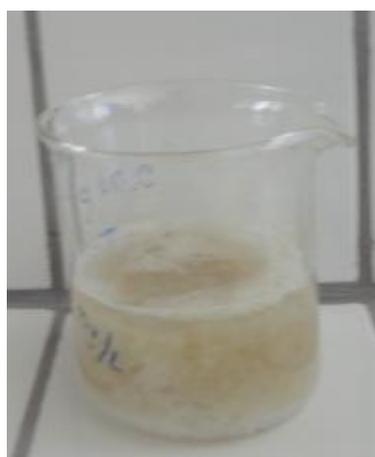
**IMÁGENES DEL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE PELAMBRE**



**MUESTRA DE AGUA RESIDUAL DE PELAMBRE**



**OXIDACIÓN DE SULFURO CON SULFATO DE MANGANESO**



**MUESTRA DEL AGUA DE PELAMBRE OXIDADA**



**FILTRADO DEL AGUA DEL PELAMBRE**



**RESIDUOS FILTRADOS DEL TRATAMIENTO DE SULFUROS**



PREPARACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFUROS



TITULANDO PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFUROS

### IMÁGENES DEL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE CURTIDO



MUESTRA DE AGUA RESIDUAL DE CURTIDO



AGITACIÓN DE LAS MUESTRAS DE AGUA  
RESIDUAL DE CURTIDO



SEDIMENTACIÓN DE LAS MUESTRAS TRATADAS



CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO (III)



ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL DE CURTIDO TRATADAS



Universidad Nacional del Altiplano - Puno  
 FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
 LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD



LQ-2016

# Certificado de Análisis

N° 0850

**ASUNTO : ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES DE: CURTIEMBRE/ST**  
**PROCEDENCIA :** Curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la una-puno  
**PROYECTO :** Ejecución de tesis "Tratamiento de las aguas residuales del proceso de curtido en pieles por procesos Físico-Químico de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-PUNO"  
**INTERESADO :** Bach. Alberto Portada Mamani  
**MOTIVO :** Determinación de sólidos, sulfuros, cromo (III)  
**MUESTREO :** 29/06/2016, por el interesado  
**ANÁLISIS :** 04/07/2016  
**COD. MUESTRA:** B - 2040/01

**RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRE SIN TRATAMIENTO**  
**ETAPA DE REMOJO**

Parámetro	Unid.	AGUA RESIDUAL DE REMOJO	METODO ANALITICO
Grado de acidez o basicidad	pH	7.5	Potenciométrico
Sólidos Totales (ST)	mg/L	2050.00	Gravimétrico/105 °C

**ETAPA DE PELAMBRE**

Parámetro	Unid.	AGUA RESIDUAL DE PELAMBRE	METODO ANALITICO
Grado de acidez o basicidad	pH	13.43	Potenciométrico
Concentración de sulfuros	mg/L	1127.59	Iodométrico

**ETAPA DE CURTIDO**

Parámetro	Unid.	AGUA RESIDUAL DE CURTIDO	METODO ANALITICO
Grado de acidez o basicidad	pH	4.48	Potenciométrico
Sólidos Totales (ST)	mg/L	74000.00	Gravimétrico/105 °C
Concentración de cromo (III)	mg/L	1110.83	Colorimétrico/542 nm

**OBSERVACION**

- Temperatura promedio de análisis: 20 °C

Puno, C.U. 17 de noviembre de 2016.

VºBº



Ing. M. Sc. Edith Tello Palma  
 DECANA F.I.Q.



Universidad Nacional del Altiplano - Puno

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD

IQ-2016



# Certificado de Análisis

N° 0849

**ASUNTO** : ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES DE: CURTIEMBRE/CT  
**PROCEDENCIA** : Curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la una-puno  
**PROYECTO** : Ejecución de tesis "Tratamiento de las aguas residuales del proceso de curtido en pieles por procesos Físico-Químico de la curtiembre de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA-PUNO"  
**INTERESADO** : Bach. Alberto Portada Mamani  
**MOTIVO** : Determinación de sólidos, sulfuros, cromo (III)  
**MUESTREO** : 27/07/2016, por el interesado  
**ANÁLISIS** : 27/07/2016  
**COD. MUESTRA:** B - 2040/02

**RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRE CON TRATAMIENTO ETAPA DE REMOJO**

Parámetro	Unid.	AGUA RESIDUAL DE REMOJO	METODO ANALITICO
grado de acidez o basicidad	pH	6.35	Potenciométrico
Sólidos Totales (ST)	mg/L	25.00	Gravimétrico/105 °C

**ETAPA DE PELAMBRE**

Parámetro	Unid.	AGUA RESIDUAL DE PELAMBRE	METODO ANALITICO
Grado de acidez o basicidad	pH	12.58	Potenciométrico
Concentración de sulfuros	mg/L	96.41	volumétrico

**ETAPA DE CURTIDO**

Parámetro	Unid.	AGUA RESIDUAL DE CURTIDO	METODO ANALITICO
Grado de acidez o basicidad	pH	9.83	Potenciométrico
Sólidos Totales (ST)	mg/L	19500.00	Gravimétrico/105 °C
Concentración de cromo (III)	mg/L	41.97	Colorimétrico/542 nm

**OBSERVACION**

- Temperatura promedio de análisis: 20 °C

Puno, C.U. 17 de noviembre de 2016.

VºBº



Ing. M. Sc. Edith Tello Palma  
 DECANA F.I.Q.