

ENERO 1991

la industria del cuero y el medio ambiente

ing. michel aloy
(centre technique du cuir, lyon)

Texto de las conferencias dictadas en el
Laboratorio Tecnológico del Uruguay los
días 28 de mayo y 7 de junio de 1990.

Traducción y compilación: Ing. Manuel J. Bello

monografías tecnológicas
serie cueros

21



Laboratorio Tecnológico del Uruguay

LA INDUSTRIA DEL CUERO Y EL MEDIO AMBIENTE

Ing. Michel Aloy
(Centre Technique du Cuir, Lyon)

Texto de las conferencias dictadas en el Laboratorio Tecnológico del Uruguay los días 28 de mayo y 7 de junio de 1990.

Traducción y compilación: Ing. Manuel J. Bello

INDICE

7 Introducción

9 Tecnologías poco contaminantes

- Técnicas de pelambre poco contaminantes.
- Desencalado con anhídrido carbónico.
- Tecnologías limpias para el curtido.
 - Separación del cromo por precipitación.
 - Recirculación directa del baño de curtido al cromo.
 - Curtidos con alto agotamiento de los baños.
- Curtido vegetal sin descarga.
- Otras tecnologías limpias.

15 Tratamiento de efluentes

- Tratamiento primario
 - tamizado
 - desulfuración
 - homogeinización
 - decantación primaria
- Tratamiento biológico

19 Desechos de curtiembre

- Tecnología del wet white.
- Valorización de desechos no curtidos.
 - Desechos en pelo y carnazas para la fabricación de harinas alimentarias.
 - Producción de gelatina a partir de desechos de dividido en tripa.
 - Fabricación de colágeno alimentario.
- Recuperación de desechos curtidos.
 - Fabricación de sinderma.
 - Compuestos de papel-cuero.
- Utilización de barros de depuración.
 - Utilización en agricultura.
 - Biometanización.
- Incineración de desechos.

28 Preguntas

34 Apéndice

Nota biográfica del autor

Michel Aloy es Ingeniero de la Ecole Française de Tannerie, diplomado en la Universidad de Lyon. Desempeña funciones en el Centre Technique du Cuir desde el año 1969, como ingeniero de investigación en tecnologías y mejora del medio ambiente. Desde el año 1983 es Jefe del Servicio de Ingeniería del Cuero del CTC.

Presidente de la Comisión del Medio Ambiente de la Unión Internacional de Químicos y Técnicos del Cuero.

Secretario de la Asociación Francesa de Ingenieros y Técnicos del Cuero.

Consultor de ONUDI (Viena).

Consultor de la Oficina Internacional del Trabajo (Ginebra).

Experto ante el Ministerio Francés del Medio Ambiente.

Introducción

En el día de hoy voy a presentarles los problemas que se relacionan con el medio ambiente en las curtiembres y también con los procedimientos de curtido. Voy a presentar tres aspectos: en primer lugar las tecnologías en sí, es decir la disminución de la contaminación al lograr mejorar el proceso. En segundo lugar nos vamos a consagrar a las técnicas de disminución de la contaminación residual, es decir después de haber hecho todos los esfuerzos necesarios en la curtiembre, y en tercer lugar vamos a proponer algunas soluciones para el tratamiento de residuos provenientes de la fabricación de los cueros.

Si hace pocos años la influencia de las restricciones del medio ambiente aparecían como de poca importancia para la industria del cuero, puede decirse que hoy en día los curtidores integran perfectamente esta noción en la resolución de los problemas cotidianos. En efecto, hace diez años, el tratamiento de la contaminación debería por sí solo aportar las soluciones para el problema de la contaminación. Hoy en día todo nuevo procedimiento o todo nuevo producto químico puesto en el mercado debe conducir necesariamente a una reducción de la contaminación producida por la fábrica.

Cuáles son hoy en día las principales restricciones a las que debemos enfrentarnos? Podemos citar tres, particularmente delicadas de tratar: el cromo, las materias en suspensión y el nitrógeno. Trataremos en primer lugar el problema del cromo. Si se conocen bien los efectos a corto y mediano plazo del cromo en el medio natural, es todavía extremadamente difícil prever su evolución a largo plazo y el riesgo posible de oxidación del cromo trivalente en cromo hexavalente, mucho más móvil y mucho más tóxico. Dado que el cromo es regularmente utilizado en curtiembre desde hace más de un siglo, su utilización había sido considerada siempre como relativamente inocua hasta una fecha bastante reciente. A pesar de algunos ensayos agronómicos realizados hace más de veinte años, el cromo se ha transformado en un gran sospechoso, y aún hoy sigue siéndolo. La primera aproximación considerada consistió en recuperar el baño residual y hacerlo seguir un tratamiento de precipitación para poder reutilizar el cromo. Existen desde hace varias decenas de años instalaciones basadas en este esquema con una rentabilidad financiera más o menos interesante. Más recientemente, la recirculación directa de los baños residuales de curtido, luego de simples operaciones de tamizado y de control, ha aportado una solución apreciada por las pequeñas empresas. Mientras tanto, aún en esas condiciones, la eliminación del cromo de los residuos, vuelta imperativa por los problemas de disposición de los barros, no ha podido ser obtenida a un nivel suficientemente bajo. También, los fabricantes de productos químicos se han sentido impulsados a presentar soluciones técnicas satisfactorias. Hoy en día, los niveles de agotamiento obtenidos permiten augurar resultados aceptables. Un control reciente en curtiembre realizado en los baños de curtido, escurrido y tintura, arroja cantidades de cromo evacuadas al desagüe del orden de 100 gramos por tonelada de piel tratada correspondiente a un rendimiento de utilización del orden del 99%. Estas condiciones hacen inútil cualquier proceso de recirculación, aún cuando el procedimiento pueda producir un producto de calidad satisfactoria.

A pesar de estos progresos, el cromo está aún presente en los desechos curtidos, es decir, los desperdicios del dividido y del rebajado. Su disposición estará sujeta a restricciones cada vez más estrictas. La aparición del "Blanco Estabilizado Húmedo", es decir del Wet White, permitiendo la fabricación del cuero sin desechos cromados, es un proceso particularmente interesante y su versatilidad no necesita ya ser demostrada. Sin embargo, debe temerse en el futuro grandes dificultades debidas a la presencia del cromo en los desechos curtidos, recuperados no solamente en curtiembre, sino también a nivel de las industrias utilizadoras de cuero. Las múltiples investigaciones de sustitución de cromo emprendidas en diversos países, aún si parecen prometedoras, no permitirán a corto o mediano plazo encontrar el producto que confiera las mismas características que el cromo. Debemos concluir que el cuero curtido al cromo está ya condenado?

El segundo problema que debemos considerar es el de las materias en suspensión. Hoy en día en Europa, la creación de nuevos depósitos de desechos, supeditada a encuesta pública, se ha vuelto una verdadera carrera de obstáculos que cada vez tiene menos posibilidades de llegar a término. También el futuro de los barros de depuración se ha tornado cada vez más incierto. A pesar de todos los ensayos emprendidos desde hace más de veinte años, que demuestran la calidad apreciable de los barros de curtiembre, ningún agricultor ha utilizado jamás en gran escala este barro. Los obstáculos son múltiples, y pueden citarse el desequilibrio en fósforo y potasio con respecto a la cantidad de nitrógeno y calcio. Teniendo en cuenta la necesidad del agricultor de disponer de un abono perfectamente calibrado, las variaciones de composición y las dificultades de utilización de un substrato pastoso no son propicias para la utilización de barros de curtiembre, sobre todo en zonas donde no existen precedentes de utilización de barros urbanos. La parte preponderante en materias minerales no se presta a una revisión draconiana de los procesos de fabricación. La parte orgánica proviene mayoritariamente del pelambre. Deberían preverse tratamientos específicos limpios que valoricen mejor las proteínas extraídas de la piel. Si la recirculación del baño de pelambre y la eliminación del pelo en el curso de la fase de depilación contribuyen a reducir la cantidad de barros obtenidos, éstas no son las únicas fuentes de materias en suspensión. Finalmente, no podría ser el objetivo una disminución importante de toda la fase mineral para obtener al final una importante parte orgánica a valorizar por metanización o eventualmente a destruir por incineración?

El tercer punto: el problema del nitrógeno. Recientes investigaciones han puesto en evidencia en Europa el riesgo de la presencia de nitratos en el agua potable. Aún cuando la industria del cuero no sea responsable más que de una pequeña cantidad del nitrógeno, eliminado en forma amoniacal o de nitrato, parece evidente que su tratamiento será cada vez más exigido. Mientras que las proteínas extraídas de la piel son fuente de una cantidad importante del nitrógeno, la utilización de sales de amonio en el desencalado está a largo plazo condenada. Los nuevos procesos a base de anhídrido carbónico aparecen como una solución innovadora y de simple utilización. Además, la recuperación del pelo en el curso del pelambre es igualmente un medio efectivo de disminución del contenido de nitrógeno. Todos estos ejemplos lo demuestran: la calidad de los procedimientos de fabricación puestos en práctica tendrá una influencia preponderante sobre los costos de depura-

ción, y finalmente sobre el mantenimiento de la industria del cuero en los países con fuerte densidad de población.

Tecnologías poco contaminantes

Veremos entonces algunos ejemplos de tecnologías "limpias" utilizables en la fabricación del cuero. Estas conciernen fundamentalmente el problema del pelambre, el problema del curtido al cromo, y hablaremos también del curtido vegetal. El CUADRO I muestra la contribución de los distintos procesos a los parámetros de contaminación ligados a la fabricación del cuero.

Puede verse por ejemplo que la operación de remojo es responsable del 10 a 15% de la polución oxidable, definido por la DBO_5 (Demanda Bioquímica de Oxígeno) y DCO (Demanda Química de Oxígeno), del 5% de las materias en suspensión y del 60% de la salinidad. Es por eso que, sobre todo en Europa, donde el problema de la salinidad ha comenzado a plantearse, se está considerando seriamente por una parte la eliminación de la sal antes del remojo utilizando tambores perforados que permiten eliminar la sal que está en exceso en la superficie de la piel, y también en la sustitución de la sal como método de conservación por la utilización del frío, es decir que se utilizan camiones frigoríficos para transportar las pieles desde el matadero a la curtiembre.

Técnicas de pelambre poco contaminantes

Si se observa la segunda columna, referente al pelambre, se ve que esta operación es responsable de cerca de dos tercios de la polución oxidable proveniente de las operaciones de curtiembre, 70% de la DBO_5 , alrededor del 55% de la DCO y 55% de las materias en suspensión. Asimismo es responsable del 76%, es decir tres cuartas partes de la toxicidad producida en la curtiembre. Esta toxicidad está esencialmente ligada al sulfuro de sodio utilizado en la fabricación. Observando el problema del desencalado, la contribución de esta operación a las materias oxidables es relativamente débil, y lo mismo ocurre con la salinidad. No está marcado en la Tabla, pero la contribución del desencalado a la polución nitrogenada es prácticamente del 50%, puesto que el 50% del nitrógeno proviene de esta operación, principalmente de las sales de amonio utilizadas. La otra mitad proviene esencialmente de la operación de pelambre, puesto que las proteínas extraídas de esta operación se encuentran en forma soluble y corresponden por lo tanto a una polución nitrogenada importante. La operación de piquelado y curtido, si bien es poco responsable de la polución oxidable, contribuye con un 25% de la salinidad, y también con cerca de un 25% de la toxicidad global de los efluentes de curtiembre. El resto de las operaciones, es decir recurtido, tinte, engrase y terminación, no representan en forma global más que una parte relativamente pequeña de las materias oxidables (25%), una parte un poco mayor de las materias en suspensión (40%), y finalmente una muy pequeña parte de la toxicidad. Por lo tanto los métodos de tratamiento de los efluentes de las fábricas que procesan sólo wet blue serán bastante particulares. Vemos en consecuencia que la polución más importante proviene de la operación de pelambre, y por lo tanto las técnicas de

prevención, o tecnologías "limpias", en el curso de esta fase de depilado-pelambre, tienden esencialmente a recuperar en los baños residuales el agua utilizada, pero sobre todo el sulfuro de sodio, que es el producto más tóxico, la cal, que corresponde a una polución importante en lo que respecta a materias en suspensión, y también las proteínas queratínicas que están en estado disuelto coloidal o aún en suspensión. Existen dos clases de procedimientos: la primera categoría procura separar uno o varios componentes del baño de los otros productos, la segunda valoriza la totalidad del baño residual mediante la recirculación. El primer procedimiento que puede parecer interesante es el procedimiento de separación del pelo durante la operación de pelambre. Es bien sabido que durante el depilado, luego de un cierto tiempo, generalmente una o dos horas, comienza a desprenderse el pelo de la piel, bajo la acción del sulfuro de sodio que ataca la raíz del pelo. En este momento los pelos están muy poco hidrolizados, y por lo tanto se tiene todavía la posibilidad de eliminar una parte importante de las proteínas queratínicas en estado sólido. Para esto se utilizan diversas técnicas que consisten en hacer salir el baño por el eje del fulón mientras se continúa la operación, hacer pasar este baño por un tamiz, eliminando por tanto los pelos que están en suspensión en ese baño, y por un sistema de bombeo se devuelve el baño al interior del fulón. Este proceso es utilizado en gran escala en muchas curtiembres. El interés consiste en eliminar por un lado la carga orgánica del pelambre, lo cual es siempre interesante en función del tratamiento de las aguas residuales, y por otra parte mejorar la limpieza de las pieles, sin duda beneficioso para la calidad final del cuero.

Hasta qué nivel podemos ir en la disminución de la polución utilizando una técnica de este tipo? Esencialmente, podemos esperar eliminar más o menos 25 Kg de DCO por tonelada de piel tratada, lo cual representa 10 a 15% de la DCO total proveniente del cuero. Esto puede parecer poco pero debe señalarse que la presencia del pelo es particularmente molesta para la depuración de las aguas, y por otra parte puede ser interesante valorizar esta fuente de queratinas, sobre todo en un tipo de fábrica que ya existe en Europa, que se ocupa de valorizar las queratinas provenientes de plumas de aves.

El esquema descrito para la extracción del pelo es relativamente clásico. Existe desde hace poco tiempo un nuevo sistema, que utiliza equipos aún más eficientes, los cuales permiten recuperar los pelos de pieles bovinas en forma continua sin necesidad de utilizar sistemas de bombeo. Este sistema, que ha sido puesto a punto por Vallero, permite tamizar el pelo a través de una grilla inclinada sobre la cual pasa un tornillo de Arquímedes que permite elevar la masa de pelo, y gracias a un dispositivo integrado al fulón es posible recircular inmediatamente el pelambre y reutilizarlo hasta el fin de la fabricación. Este material es aún bastante costoso: para un fulón que carga 4 a 5 toneladas de pieles el costo suplementario de este equipamiento se sitúa en aproximadamente 20,000 dólares. Por lo tanto es necesario justificar esta inversión por un mejor tratamiento de la piel y en consecuencia por una mayor disminución de las proteínas del baño de pelambre. Es por eso que se completa en general este dispositivo de recirculación durante la fabricación con un dispositivo más completo, del tipo del descrito inicialmente, el cual permite recircular el baño de pelambre tanto en fulón como en batán.

La presencia de cal es a veces un factor limitante en la recuperación del sulfuro de sodio, por ejemplo en el proceso de ultrafiltración, que no mencionaremos porque es utilizado en casos muy específicos. Parece por lo tanto interesante evaluar los riesgos de una reutilización completa de las aguas residuales luego de un simple tamizado de protección destinado a eliminar los residuos pilosos y los residuos de piel que pudieran encontrarse en el baño de pelambre. En efecto, si se considera la probabilidad de un aumento progresivo del contenido en proteínas disueltas en el curso de sucesivas recirculaciones del baño de pelambre, ésta aparece como débil. De hecho, al final de la operación se recupera solamente el 70 a 75% del baño, debido al hinchamiento de la piel, que absorbe agua, y a la calidad de la recuperación que no es jamás completa, ya sea en fulón utilizando el material existente, o en batán. Agregando en cada ciclo de fabricación una cierta cantidad de agua limpia, se opera una dilución del baño residual que permitirá al cabo de un cierto número de ciclos la estabilización de la concentración de proteínas. En la práctica este efecto limita la acumulación a un valor comprendido entre 2 y 3 veces el valor del ciclo inicial. Si esta concentración más elevada tiene ciertos aspectos negativos sobre la limpieza de los cueros tratados, tiene igualmente aspectos positivos, ya que suaviza el efecto del pelambre. Del punto de vista práctico, el baño recuperado a partir del fulón de pelado puede ser canalizado y luego bombeado antes de ser tamizado en un tamiz vibratorio o tamiz gravitatorio (en Italia se utilizan tamices en forma de discos filtrantes). Los baños obtenidos son entonces almacenados bajo agitación. Estos deben ser analizados para conocer la concentración de cal y en sulfuro residuales, luego calentados a la temperatura de utilización, es decir 30 a 32°C y reutilizados al comienzo de un nuevo ciclo de pelado. Este proceso puede mejorarse recuperando de manera continua el baño de tratamiento durante el pelado y tamizándolo de manera de evacuar los pelos que se desprenden de la piel, de acuerdo con el esquema ya discutido. El baño tamizado es enseguida reintroducido al fulón por bombeo, y se recupera un pelo aún no degradado. Hoy en día por ejemplo, la mayor curtiembre de Francia utiliza este proceso de recirculación directa, y puede considerarse que a pesar de los controles requeridos y de las manipulaciones necesarias, la recirculación directa del baño de pelambre es parte del proceso de fabricación. Si se le compara con el procedimiento clásico, la recirculación directa permite reducir la polución en una proporción importante, la cual puede estimarse en una fabricación completa en 30 a 35% de las materias oxidables (es decir la DCO y DBO₅), cerca del 45% de las materias en suspensión, el 75% de la toxicidad, y 35% de la cantidad de nitrógeno que se encuentra en el baño residual de curtiembre.

Desencalado con anhídrido carbónico

Esta es una técnica relativamente reciente que ha sido puesta a punto por una firma finlandesa, la sociedad AGA, y que ha utilizado por primera vez en una curtiembre finlandesa el CO₂ para desencalar pieles bovinas. Esta técnica emplea CO₂ en forma líquida, el cual es ingresado directamente al fulón a través del eje, haciéndose barbotar en el baño de pelambre. Esta técnica permite desencalar bastante rápidamente las pieles de un espesor relativamente pequeño. Por el contrario, es lenta en el caso de pieles gruesas, y debe aún ponerse a punto la técnica para este tipo de cueros. El único riesgo que implica este procedimiento es el de un despen-

dimiento un poco más importante de sulfuro de hidrógeno durante esta fase de desencalado. Por lo tanto se requiere previamente la utilización previa de peróxido de hidrógeno para disminuir la concentración en sulfuro antes de esta etapa. Por el contrario, aporta un desencalado que se desarrolla en buenas condiciones. No hay ningún riesgo de manchas en la piel con esta técnica. Ha sido experimentada y es actualmente utilizada en una decena de curtiembres en Europa, y parece que el balance global de utilización de este proceso da una buena rentabilidad, no solamente en lo que respecta a polución, donde se reduce fuertemente la concentración de sales de amonio en las aguas residuales, sino también en el aspecto de fabricación. Por supuesto, debe disponerse de una fuente de producción de CO_2 a una distancia razonable de la fábrica para poder realizar esta operación.

Tecnologías limpias para el curtido

Separación del cromo por precipitación: Es el método más antiguo de separación selectiva de la sal trivalente en el baño residual de curtido. Si se ponen en juego 10 a 20 kg de cromo expresados en Cr, para 1000 kg de piel tratada, la utilización efectiva alcanza solamente al 70 a 80% para las operaciones clásicas sobre pieles bovinas, 50% o menos en el caso de pieles ovinas y todavía menos cuando se curten pieles con lana, ya que se está obligado a utilizar baños bastante largos, es decir mucha agua para tratar las pieles. El baño residual, luego de neutralización con carbonato de sodio u óxido de magnesio, es decantado durante dos horas y el barro depositado admitido en un filtro prensa. Esto permite obtener una torta de 30% de materia seca. Esta torta puede ser redisuelta con ácido sulfúrico para preparar un nuevo baño curtiente. Este sistema, al necesitar un equipamiento pesado, ya que utiliza filtros prensa, está reservado a grandes unidades de producción.

Cuando el volumen de baño es más pequeño, es posible reutilizar el barro líquido, acidificándolo, sin pasar por la etapa del filtro prensa. Este sistema es sobre todo utilizado en dos curtiembres del sur de Suecia.

Recirculación directa del baño de curtido al cromo: Cuando en una curtiembre se utiliza solamente una o a lo sumo dos fórmulas de curtido, es a menudo más ventajoso recurrir a una recirculación directa del baño de cromo sin utilizar un exceso de reactivo. El problema será más fácil de resolver cuanto más simples sean las condiciones de curtido en sí. Si la preparación para el curtido, es decir el piquelado, tiene lugar en un baño diferente del de curtido, será suficiente con recircular el baño de curtido, agregando la sal de cromo correspondiente a la que ha sido consumida. Esto conduce a la reacidificación del baño residual, si es que ha habido una basificación al fin del curtido. Debe anotarse que en este caso la basificación final corresponde a la cantidad de sal de cromo agregada y no al cromo total del baño. Con el fin de simplificar las operaciones de curtido, existe hoy en día la costumbre de realizar un piquelado de corta duración y agregar la sal de cromo en polvo en ese baño. Teniendo en cuenta la acidez del baño, la penetración del cromo precede netamente su fijación en el interior de la piel, y no entorpece en absoluto el proceso de curtido. Para la recirculación, será suficiente por lo tanto con acidificar el baño residual de curtido con una cantidad correspondiente a la operación de piquelado. Esto permite

sobre todo economizar la sal (cloruro de sodio) necesaria para reprimir el hinchamiento ácido de la piel.

En la práctica, es a menudo necesario tamizar cuidadosamente el baño residual para eliminar los desechos de piel y las fibras presentes en el mismo. Se utilizan materiales plásticos para los tanques, cañerías, válvulas y accesorios, o acero inoxidable para el tamizado y los materiales de bombeo. De esta forma, la técnica de recirculación directa puede ser fácilmente adaptada a las empresas medianas y pequeñas, a condición de que el número de formulaciones esté limitada a dos.

Curtidos con alto agotamiento de los baños: Con la evolución de la industria química, encontramos hoy nuevas preparaciones químicas que permiten curtidos muy eficientes con poca cantidad de sales de cromo, conduciendo como consecuencia a la producción de un baño residual muy poco cargado. Estos nuevos procesos hacen esencialmente uso de sales de cromo fuertemente enmascaradas (no pueden precipitar aún a pH superior a 4), y a productos de basificación más eficientes y de empleo más seguro. Al tratar pieles de poco espesor, es perfectamente posible obtener cueros muy bien curtidos y un baño residual conteniendo menos de 100 mg de cromo por litro. Esto hemos podido verificarlo en una fabricación de terneros pesados, es decir pieles de 16 kilos, donde se utilizaron en curtido productos de la firma Bayer: Baycrom A y Baycrom CH. Estos productos fueron utilizados en un baño conteniendo 20% de agua, habiéndose agregado un baño a 80° C correspondiente a un 20% suplementario al fin del curtido. Los análisis que pudimos realizar sobre las operaciones de escurrido y sobre las operaciones de neutralización, confirman que la cantidad de cromo residual descargada fue muy baja, ya que puede situarse en menos de 100 g de cromo (expresado en Cr) por tonelada de piel tratada en esta curtiembre. En estas condiciones parece perfectamente posible llegar a un nivel de descarga de cromo inferior a los límites fatídicos que existen en Europa para los barros residuales, y esto sin instalación de equipos de recirculación importantes que requieren de manipulaciones y control. Por supuesto, es necesario que la fabricación permita obtener cueros en condiciones satisfactorias. Sería imposible en el estado actual de la tecnología utilizar este proceso para hacer ovinos doble faz, a menos que se utilicen técnicas como las que comienzan a experimentarse en Alemania, que emplean procesos continuos de inyección de cromo en pieles ovinas. Esta técnica de inyección bajo presión de sal de cromo de curtido está actualmente en experimentación. Las exigencias de equipamiento son muy grandes, porque el equipo utilizado debe permitir obtener una presión del orden de 100 bar a la salida. La velocidad del transportador es relativamente lenta, ya que se establece que una piel pasa en un minuto y medio promedialmente, y como consecuencia los costos de inversión con respecto a la cantidad de pieles trabajadas son muy elevados.

Curtido vegetal sin descarga

La calidad del curtido vegetal está condicionada por la relación de taninos a no taninos en los productos presentes en el baño de curtido. Las pieles pasan sucesivamente a baños cada vez más ricos en taninos. Es necesario descartar periódicamente los baños usados que no tienen la calidad requeri-

da. Estos baños son el origen de coloraciones muy importantes imposibles de eliminar por vía biológica, necesitando por tanto tratamientos físico-químicos. Estos baños generan igualmente una polución oxidable no despreciable, correspondiente esencialmente a una DCO muy elevada. Un proceso de curtido vegetal en cuba a temperatura y concentración constantes a sido experimentada a escala industrial en Africa del Sur (proceso Liritan). También es empleado industrialmente en Francia utilizando castaño. Este proceso permite acortar los ciclos de curtido por una parte, y economizar los productos de curtido por otra. La única restricción del proceso, aparte de una temperatura más elevada que la habitual (que hace necesaria la aislación de la superficie de las cubas), consiste en el control de la concentración de los productos curtientes, más estricto que en los procesos clásicos.

Otras tecnologías "limpias"

Si se examina eventualmente otras tecnologías clásicas poco contaminantes, puede citarse el proceso de recuperación del baño de desengrase de pieles ovinas. Hoy en día en Francia está totalmente prohibido descargar este solvente de desengrase, por lo que es necesario poner en práctica procesos de recuperación y de reutilización de solventes luego de separación de la fase acuosa a la salida de esta operación.

Los problemas impuestos por los productos de tintura y engrase pueden dar lugar a tecnologías limpias. Hoy en día, teniendo en cuenta la rapidez con que la industria del calzado y la marroquinería necesitan cuero con colores y calidad determinadas, es necesario poner a punto procesos que permitan tinturas mucho más rápidas. El proceso de tintura en forma continua no solamente responde a este criterio de rapidez de entrega sino que también conduce a niveles de polución mucho más bajos porque el baño no es desechado sino utilizado en circuito cerrado. Estos ensayos de tintura no solamente corresponden a formas de utilización mucho más racional de los colorantes, que pueden eventualmente contener productos nocivos para el medio ambiente, sino que igualmente responden a la necesidad de reducir los tiempos de fabricación.

Las operaciones de terminación son también muy nocivas para el medio ambiente, sobre todo en lo que se refiere a la polución del aire. Se han hecho numerosos controles recientemente en curtiembre para determinar cuáles son los parámetros de polución del aire, intentando cuantificar los productos más perjudiciales provenientes de esta etapa de la fabricación. Se encuentran muchos solventes que son dañinos para el medio ambiente, por lo tanto la tendencia es a utilizar productos menos agresivos, es decir resinas utilizables en fase acuosa, y también máquinas con cilindros en lugar de pistolas de terminación, que pueden conducir a un desperdicio de hasta 30% de la cantidad de producto utilizada. Las pérdidas en máquinas con cilindros pueden ser estimadas en el orden del 3%.

Si en definitiva los logros esenciales en polución han sido obtenidos al comienzo de la fabricación, ya que son las operaciones ligadas al pelambre las que aportan los mejores resultados, es necesario precisar que es el conjunto de la fabricación el que es objeto de investigaciones tendientes a minimizar los desperdicios. Se ha hablado de ensayos de inyección de pro-

ductos, no solamente en el curtido sino también en el rendido y ciertas operaciones de desescalado. Es necesario sin embargo proceder con prudencia porque el tratamiento de la piel está constituido por una sucesión de operaciones químicas para las cuales la simple modificación de un sólo parámetro puede tener consecuencias sobre el producto terminado, que no son puestas en evidencia sino varias semanas después. Por tanto es necesario modificar un sólo parámetro a la vez: es por eso que la prudencia se impone a la hora de mejorar las tecnologías, sobre todo en el campo de las tecnologías limpias.

Tratamiento de efluentes

En primer lugar nos referiremos a las soluciones que son utilizadas en Francia para facilitar el tratamiento de efluentes, es decir financiar parcialmente la instalación de equipamiento de tratamiento, o la puesta en funcionamiento de procesos que permitan reducir la polución en la fuente. En Francia existen unos organismos que dependen del Ministerio del Medio Ambiente, que se llaman Agencias de Cuenca (Agences du Bassin) que están encargadas de recolectar impuestos sobre todos los desechos de polución realizados. En efecto, cuando se trata una tonelada de pieles se van a descargar X kilos de DCO, X kilos de DBO₅, una cierta cantidad de materias en suspensión, fósforo, nitrógeno, y una cierta cantidad de productos tóxicos. Para cada uno de éstos, las agencias de cuenca han establecido una tasa. En promedio, cada curtidor va a pagar por año FF 40.000 por tonelada de piel tratada por día, en caso de que no se haya instalado ningún sistema de tratamiento de agua ni se haya puesto en práctica ninguna tecnología limpia en la curtiembre. Una parte de este dinero vuelve al industrial bajo la forma de financiamiento cuando desee modificar su fabricación o instalar equipamientos destinados a tratar la polución. Por lo tanto la agencia está destinada en una primera etapa a recolectar dinero en función de la polución descargada, y en una segunda etapa a redistribuirlo para financiar equipos para disminuir la polución o para tratarla. En Francia hoy en día existe una legislación que corresponde a la descarga de efluentes industriales y podemos ver en el CUADRO II los principales parámetros en función del nivel de dilución del efluente en el medio receptor. Puede decirse que el caso general corresponde a las dos columnas centrales. Estas son las principales restricciones. Existen otras a nivel de metales pesados: el valor máximo para la descarga de cromo trivalente en medio natural es de 2 a 3 mg/l. Para el cromo hexavalente está limitado a 0.2 mg/l.

Cuando se pretende construir una estación de depuración es necesario primero cuantificar la cantidad de polución emitida por la fábrica. Existen equipos que permiten medir el caudal del efluente y al mismo tiempo tomar muestras proporcionales a ese caudal, a partir de las cuales se puede medir y calcular la cantidad de polución y los parámetros que permitirán determinar el tamaño de las instalaciones de depuración a instalar. También es posible medir el pH del efluente y registrarlo de manera continua. Al observar las curvas de pH de los efluentes de curtiembre se comprende que es absolutamente necesario instalar un tanque de homogeneización, un tanque tampón, para regularizar el pH y permitir la autoneutralización del conjunto de efluentes emanados de la curtiembre.

Tamizado: Los primeros elementos encontrados en el proceso de tratamiento de efluentes de curtiembre son las grillas. Puede disponerse de equipos que permiten eliminar por medios mecánicos los desechos que se encuentran en los efluentes, es decir que no es necesaria la presencia de un obrero para recuperarlos. Estos desechos de fabricación se presentan en general en forma fibrosa, y es muy importante por tanto que el calibre de filtración sea fino. Hoy en día se estima que es necesario utilizar calibres de filtración de 3 a 6 mm para permitir eliminar un máximo de desechos sólidos que de otra forma dificultan el tratamiento posterior. Se utiliza en forma frecuente un tipo de grilla (FIGURA I) constituida por un conjunto de peines que rotan continuamente y que permiten tamizar los efluentes con un espacio entre puntas de 3 a 6 mm. Este aparato se presenta bajo la forma de una cadena que rota y es comandada por un motor que tamiza los efluentes en forma permanente. Los desechos son recolectados en la parte posterior del aparato y recuperados en un recipiente.

Otro tipo de grilla (FIGURA II) consiste en un sistema de rascado que efectúa un movimiento de vaivén a lo largo de una grilla en acero inoxidable.

Hemos mencionado el tamizado en las operaciones de recirculación de baños. El tamizado se efectúa con una fineza de filtración del orden de 1 mm para los baños de pelambre. Se utiliza un tamiz vibratorio, que permite recuperar cantidades apreciables de desechos sólidos, fundamentalmente los pelos que se encuentran en el baño de pelambre. En la recirculación del baño de curtido se utilizan generalmente filtros gravitatorios. En este caso se busca un tamizado más fino, con una malla de 0.5 mm.

Desulfuración: Esta operación se lleva a cabo utilizando turbinas de aereación, que permiten oxidar los sulfuros. Este proceso debe tener lugar antes de la mezcla del total de efluentes de la curtiembre, ya que si se mezclan las aguas conteniendo sulfuro con el resto de los efluentes, existe riesgo de desprendimiento de H_2S . Por otra parte, el sulfuro presente en estos efluentes será tratado más eficazmente si se separa y se trata en forma selectiva.

Esta operación de desulfuración puede hacerse por medio de aereadores de superficie, que tienen la ventaja de adaptarse al volumen del baño, ya que son flotantes. Deberá agregarse además un catalizador, por ejemplo una sal de manganeso.

Homogeneización: El baño es recuperado entonces en un recipiente tampón que puede ser agitado y también con aeración, para producir un efecto de aerobiosis y oxidar el sulfuro. Puede utilizarse, cuando hay un tanque existente y quiere utilizarse este tanque tampón, un sistema de aereación por distribución de aire a partir de un compresor. Se hace difundir el aire en el fondo del tanque, permitiendo a la vez la aeración y la oxidación del baño que contiene sulfuros. Estas técnicas de aeración permiten también la homogeneización del conjunto de los efluentes.

Hemos visto que la homogeneización es importante debida a la variación

de pH del efluente, por lo que para obtener una cantidad constante en la descarga, con un pH relativamente constante, es necesario utilizar un tanque con un volumen correspondiente a los desechos de un día de trabajo.

Se pretende también en este tanque lograr una cierta cofloculación del conjunto de productos que se encuentran en el agua. En efecto, las proteínas que salen del pelambre precipitarán por efecto de la acidificación. Del mismo modo, el cromo, si está aún presente en el baño, por efecto del pH superior a 4 va igualmente a precipitar, y jugará el papel de agente de floculación. Por tanto, el efecto de mezcla del conjunto de estas aguas ácidas, alcalinas y neutras es beneficioso, y es éste el papel que juega el tanque de homogeneización. Este tanque debe ser siempre aireado para evitar problemas de olor y mantener permanentemente la fase aeróbica.

Decantación primaria: Este tanque aireado y agitado, para evitar el depósito de las materias en suspensión, alimentará seguidamente un decantador, que es la primera operación que permite eliminar las materias en suspensión presentes en los efluentes. Se le llama decantador primario, porque corresponde a la primera parte del tratamiento. Este decantador está provisto de un sistema de rascado, que permite eliminar en superficie las partículas flotantes, y en el fondo el barro que se deposita, de manera que pueda ser recolectado y eliminado del circuito. Este rascador gira en forma relativamente lenta (1 vuelta = 20 minutos para un aparato que permite tratar aproximadamente 50 m³ por hora). Recientemente, para disminuir la superficie necesaria, se ha utilizado la técnica de flotación, que contrariamente a la decantación, que hace depositar las partículas en el fondo del aparato, las hace flotar, permitiendo recogerlas en la superficie (FIGURA III). Conjuntamente con el efluente, es inyectada en el aparato agua presurizada, es decir mezclada con aire comprimido a una presión de 5 bar. Al descomprimirse esta agua, provoca la formación de microburbujas que se adhieren a las partículas y las hacen flotar en la superficie del equipo. Allí se encuentra un sistema de rascado que arrastra los barros flotantes, para permitir su eliminación. La ventaja de este aparato con respecto a un sistema clásico es que, por un lado permite recuperar barros a una concentración de 40 g/l, que es ligeramente superior a la que se obtiene por decantación, pero sobre todo lo interesante es que se trata de un aparato relativamente compacto, ya que es un decantador se requiere un tiempo de contacto del orden de 2 horas, y en un sistema de flotación éste puede reducirse a 30 minutos, por lo que se tendrá un volumen de equipo mucho menor. En contrapartida, para que este aparato funcione deben utilizarse ayudantes de coagulación y de floculación, es decir productos tales como sulfato de aluminio y polielectrolitos, que permiten precipitar eficazmente los productos presentes en el agua y en consecuencia obtener un máximo de depuración. Con este tipo de equipamiento y utilizando ayudantes de coagulación, es posible para una curtiembre de pieles ovinas eliminar entre el 70 y 75% de la polución, llegando así a un nivel de depuración relativamente satisfactorio que permite verter los efluentes en una red de saneamiento urbana, donde pueden ser tratados en conjunto con efluentes domésticos.

A este dispositivo de flotación puede acoplarse un sistema de recolección y tratamiento de barros que se adapta a pequeñas curtiembres. Este dispositivo utiliza sacos filtrantes en material no-tejido microporoso, que reciben

los barros y permiten deshidratarlos hasta un orden de 10 a 15% de materia seca en una primera instancia, y luego, al abrigo de la humedad, pueden continuar secándose hasta obtener sacos conteniendo barro de 25 a 30% de materia seca.

Tratamiento biológico

Luego de efectuado un tratamiento primario de decantación, es necesario pasar a un tratamiento biológico, que puede ser hecho sobre los efluentes de curtiembres sólo o mezclados con efluentes domésticos. En este último caso, cuando la relación entre la polución doméstica y de curtiembre es favorable, se tendrá un mejor resultado de depuración en la mezcla que sobre el efluente de curtiembre solo.

El tratamiento biológico puede efectuarse en un tanque de aireación donde se pone en contacto el efluente con un barro conteniendo bacterias encargadas de degradar la polución. Luego de este contacto, que puede durar entre 24 y 48 horas para efluentes de curtiembre, los efluentes pasan a un decantador secundario, con una velocidad mucho más lenta que la del separador primario, donde se efectúa la separación del efluente clarificado, que podrá ser descargado directamente en el medio natural, y se recupera en la base del decantador el barro biológico que va a ser reutilizado, es decir reciclado en el tanque precedente, donde se pone nuevamente en contacto con la polución para digerirla y continuar el tratamiento biológico.

Otra forma de tratamiento biológico que se utiliza cuando hay espacio disponible próximo a la curtiembre, es el de laguna aireada. El tiempo de contacto requerido en este caso es de 4 a 5 días, es decir que si se tiene un volumen diario de efluentes de 1000 m³ se necesita una laguna con un tamaño del orden de 6000 m³. En esta laguna la agitación es justo la suficiente para el aporte de oxígeno necesario para mantener la vida de los microorganismos que se encuentran en el medio, pero insuficiente para mantener en suspensión los barros activados, y como consecuencia el barro va a depositarse en el fondo de la laguna y tiende a mineralizarse porque se encuentra en condiciones anaeróbicas. Es lo que se llama una laguna aireada facultativa, donde se encuentran condiciones aeróbicas en la superficie, y anaeróbicas en el fondo. Este tipo de tratamiento es utilizado en varias curtiembres en Francia y otros países.

La fosa de oxidación es una combinación de un tanque de aireación y un decantador secundario. Tiene forma de óvalo y es agitada y aireada por medio de dos cepillos, circulando a la vez los efluentes y los barros activados. En el decantador que se encuentra a continuación tiene lugar la separación del efluente clarificado y el barro, siendo el barro enviado nuevamente a la fosa, y el efluente es descargado en el medio receptor.

El lecho bacteriano (FIGURA IV) consiste de una torre rellena con un sistema de hojas plásticas, por donde se hace circular el efluente a tratar. En el material de relleno se fijan las bacterias que se encargan de degradar la polución. Al aumentar la masa bacteriana, esta es arrastrada por el líquido al fondo de la torre, donde se recupera la mezcla del barro y los efluentes. A continuación se efectúa una separación por medio de un decan-

tador de la misma forma que para un tratamiento biológico clásico.

Todos estos procesos son generadores de barros, y en consecuencia se está obligado a bombear estos barros y almacenarlos sea en silos o en piletas de espesamiento de hormigón provistas de sistemas de rascado, para pasarlos a un sistema mecánico de deshidratación. Uno de estos sistemas, es el de prensa de bandas. Aquí se hace pasar el barro entre dos bandas filtrantes. Estos tapices filtrantes pasan a continuación a través de una sucesión de rodillos que permiten deshidratar el barro de curtiembre a aproximadamente 25% de materia seca. Esta concentración es suficiente para obtener un barro que puede ser descargado. Otro sistema de filtración es el de filtro prensa. Este sistema permite obtener un barro mucho más seco, del orden de 30 a 35% de materia seca, en algunos casos puede llegarse hasta 40%. Este equipamiento tiene el inconveniente tener un costo relativamente elevado, tanto en inversión como en funcionamiento, y necesita, en el caso de efluentes de curtiembre, de un acondicionamiento con cal y sulfato ferroso, lo que encarece aún más el costo de operación del aparato. Para alimentar el filtro prensa se utilizan bombas que permiten levantar la presión hasta 15 bar.

Otro tipo de material que aún se utiliza para deshidratar los barros de curtiembre es la centrifugación. En este caso se alimenta el barro en un recipiente que gira a 2000-2500 rpm para un diámetro del orden de 35 cm. En el interior del recipiente se encuentra un tornillo que permite arrastrar el barro hacia la parte cónica de la centrífuga. Este equipamiento permite obtener barros con un 25% de materia seca. En función de la calidad del espesamiento obtenido puede llegarse hasta un 30% de materia seca con material moderno de centrifugación.

Desechos de curtiembre

Los desechos de curtiembre constituyen un tema relativamente vasto, y plantea la pregunta de si deben considerarse como desechos o como subproductos de la fabricación del cuero. Cómo pueden ser valorizados y eventualmente como deshacerse de ellos. Vamos a examinar en primer término el balance de la fabricación del cuero, que podemos resumirlo en el **CUADRO III**.

Comparando los extremos de este cuadro vemos que de 350 kg de producto seco en el comienzo quedan solamente 188 kg, por lo tanto se elimina una buena parte durante la fabricación. A esta cantidad debe agregarse entre 120 y 130 kg de materia seca contenidas en los barros de depuración, correspondientes a 400 a 500 kg de barro deshidratado por medios mecánicos. Razonando en términos de materia seca, vemos que solamente el 50% de la piel bruta es transformada en cuero, y el resto es eliminada como desechos sólidos, o en solución en los efluentes, donde se encuentra 9% de la materia seca de partida.

La transformación de la piel en cuero produce una cantidad equivalente de desechos curtidos y no curtidos, pero sin embargo, en razón de su naturaleza diferente, estos dos tipos de desechos no representan la misma cantidad de la materia proteica de partida. En efecto los desechos obtenidos

antes del curtido son mucho más hidratados que los desechos curtidos. La materia seca eliminada antes del curtido representa solamente 42 kg contra cerca de 110 kg producidos luego de esta operación. Es un parámetro importante a tener en cuenta en los estudios de valorización de cada uno de estos desechos, en particular por los costos de recolección y de transporte. Este punto es particularmente importante cuando las curtiembres están dispersas y no pueden agruparse para un tratamiento colectivo. Cómo puede reducirse la cantidad de desechos obtenidos o como desplazar el límite de valorización entre la piel no curtida y la piel curtida al cromo?

Tecnología del Wet White

Una de las soluciones propuestas es el "Blanco Estabilizado Húmedo" o "Wet White". En efecto, la finalidad de toda evolución del estado de comercialización de materias primas susceptibles de alimentar las industrias de la curtiembre y la de transformación de pieles pequeñas debe residir en el desarrollo de un producto que pueda responder a las características siguientes:

- debe poder soportar operaciones mecánicas tales como dividido y rebajado.
- debe poderse en ese estado optimizar el rendimiento en superficie y en clasificación.
- debe permitir la mayor diversidad de orientaciones posibles.
- debe ser fácil de transportar y almacenar.
- No debe alterarse con el tiempo.
- La técnica de fabricación de estos productos debe ser compatible con el estándar habitual de la curtiembre.
- El costo de producción debe ser razonable.
- El impacto de la fabricación sobre el medio ambiente debe ser mínimo.

Se deduce que este producto debe encontrarse entre el estado piquelado, que no puede soportar operaciones mecánicas, y el estado wet blue, que define el carácter del cuero de modo irreversible y por tanto limita el abanico de operaciones ulteriores posible. El pasaje por un estado de precurtido apropiado ha permitido aportar una solución al problema. En efecto, este material intermediario presenta las ventajas siguientes:

- a) Es semitrabajado, es decir que la ausencia de pelos y su acondicionamiento permite el control del estado de la flor y por tanto una clasificación eficaz en ese estado.
- b) La estabilización del colágeno permite a este material soportar temperaturas de 70 a 75° C, que son largamente suficientes para soportar sin daño las operaciones de dividido y rebajado. Esto permite ofrecer en el mercado un material ya ajustado en espesor. Esta posibilidad de realizar las operaciones mecánicas generadoras de desechos antes del curtido propiamente dicho, permite obtener desechos sin cromo, lo cual es una ventaja innegable para su valorización. De esta forma, este estado de Wet White permite reagrupar los desechos con aquellos provenientes de la piel bruta y de las primeras operaciones de fabricación.

- c) El tipo de precurtido y el hecho de dividir antes del curtido mejoran netamente el rendimiento en superficie.
- d) El precurtido es lo suficientemente lavable para no influir sobre el carácter ulterior del cuero, y todas las orientaciones posteriores en el curtido al cromo y vegetal son posibles tanto en la flor como en el descarne.

Además de la mejora en la composición de los desperdicios sólidos y en la orientación de la producción, el efecto de precurtir las pieles permite optimizar igualmente la cantidad de productos químicos, sobre todo la sal de cromo y los curtientes vegetales, lo cual es particularmente importante para la calidad de los efluentes. Esta técnica es utilizada desde hace años en muchas curtiembres para resolver el problema de la clasificación y disminuir el de los desechos. La fabricación intermediaria del Wet White a aumentado además el rendimiento en superficie del cuero tratado. Si agregamos la mayor precisión alcanzada en el dividido, con cueros de espesor más regular y más fuertes, podemos admitir una reducción del desperdicio de la materia prima piel del orden del 30%. En efecto, la pérdida de 6.6% expresada en base seca en un proceso convencional, es reducida a 4.7%, por lo tanto hay un 2% adicional de materia prima convertida en cuero, lo cual está lejos de ser despreciable.

La concentración de la producción del cuero, sobre todo en Europa, en algunas unidades muy eficientes, a conducido a la reorganización del tratamiento de desperdicios, ya que la valorización es posible en función de la cantidad de desechos disponible. La adopción de la tecnología del Wet White debería por tanto mejorar la rentabilidad de estos centros de producción proporcionando cantidades importantes de desechos sin cromo.

Valorización de desechos no curtidos

En el Cuadro IV se puede ver un esquema de las posibilidades de valorización de los desechos sólidos de curtiembre. Todas estas posibilidades dependen del mercado potencial para estos subproductos y de la cantidad disponible.

Desechos en pelo y carnazas para la fabricación de harinas alimentarias: Estos desechos tienen en común su alto contenido de humedad (mínimo 60%, en general 80%), una parte proteica intacta, es decir no modificada, y una importante cantidad de materia grasa en relación a otros desperdicios recuperables en las distintas etapas de la fabricación. La separación de estos dos componentes, proteínas y grasas, permite una doble valorización. Cuál es el principio de esta transformación? Los desechos en pelo deben ser depilados previamente, lo cual puede ser realizado utilizando un volumen de agua relativamente pequeño. El procedimiento general de separación comporta 4 etapas:

- 1) Molienda de los desechos a efectos de obtener partículas de 0.5 mm a 1 cm de talla media. A la salida del molino, el ducto de alimentación del espesador está equipado con 6 inyectores de vapor para precalentamiento.

- 2) Neutralización de los desechos, que son mayoritariamente alcalinos, sobre todo los desechos de descarnado. La fusión de la grasa se opera en cubas donde son inyectados estos desechos, simultáneamente con la inyección de ácido para la neutralización. La duración de esta operación debe ser corta para evitar una desnaturalización térmica importante de las proteínas.
- 3) La separación de la parte proteica se realiza por centrifugación, en un separador provisto de un inyector de vapor que mantiene la temperatura del conjunto lo suficientemente elevada para que la grasa permanezca fundida.
- 4) Las proteínas son seguidamente transportadas a un secador. Por centrifugación de la fase líquida se recuperan las grasas. Puede utilizarse eventualmente una centrifuga de 3 fases que facilita notablemente la separación de los tres constituyentes, es decir proteínas, agua y grasa.

Proteínas y grasas son entonces acondicionadas por separado: las primeras son molidas luego del secado a fin de obtener una harina destinada a entrar en compuestos alimentarios para animales, y las segundas son almacenadas en recipientes especiales donde son estabilizadas contra la oxidación, siendo su calidad la de una grasa clásica.

La harina de carnazas así obtenida ha sido objeto de estudios nutritivos en ratas y pollos a fin de determinar su poder nutricional, es decir el coeficiente de eficacia proteica. Estos estudios han demostrado que si bien estas harinas no pueden ser empleadas solas, asociadas a una mezcla de proteínas de soja o de maíz, aumentan el coeficiente de eficacia proteica de esta mezcla en 37%.

El interés económico de este proceso depende evidentemente de la evolución mundial del mercado de proteínas y cebos industriales, por lo cual es difícil establecer cifras definitivas. El balance de masa y energético de la operación es el siguiente: para 1500 kg por hora de carnazas tratadas, puede producirse de 100 a 150 kg de harina seca y 140 a 160 kg de grasa en las mismas condiciones. Esta cantidad implica un consumo de agua de 700 a 900 litros a 80° C, 1500 kg de vapor y 30 a 35 KWh. En fin la neutralización de los desechos alcalinos requerirá cerca de 40 litros de ácido clorhídrico concentrado. La grasa obtenida por este proceso contiene solamente 1% de agua, una cantidad muy baja de nitrógeno (inferior a 0.2%), y un índice de ácido de 6. La harina contiene 5% de agua, 65% de proteína, 16% de lípidos y 13% de cenizas. Una instalación industrial de este tipo existe desde hace años en España, pero la recuperación de proteínas no funciona ya, debido a que el precio actual de las proteínas es muy bajo para justificar esta recuperación. Desde el punto de vista del costo de instalación, una planta tratando 1.5 toneladas de desechos de descarnado, procesando 22 a 25 toneladas por día en dos turnos cuesta 800.000 dólares.

Producción de gelatina a partir de desechos de dividido en tripa: La primera etapa consiste en un lavado para eliminar la salinidad. A continuación se ponen los desechos en una cuba con cal durante 60 a 80 días de manera de disolver los tejidos no colagénicos, tal como elastina y

mucopolisacáridos. Luego de este tratamiento con cal, debe procederse a una neutralización. Seguidamente son alimentados a un digestor a 60° C donde se obtienen gelatinas de diferente calidad con una concentración de 6 a 8% de materia seca. Las soluciones obtenidas son filtradas y concentradas en evaporadores a vacío para evitar la desnaturalización de las proteínas. El gel obtenido puede tener una concentración de 45% en materia seca, y es seguidamente esterilizado, sea por pasterización o tratamiento rápido con vapor a 120° C. Luego de enfriamiento, extrusión y secado la gelatina obtenida es molida y acondicionada. Es un proceso muy largo y caro, y es por eso que se utiliza de más en más huesos en lugar de piel para la obtención de gelatina. El balance de masa de la obtención de gelatina a partir de piel, arroja una recuperación de 10 a 16%. Se requiere 1 m³ de agua por kg de gelatina seca producida, y deberá utilizarse de 6 a 8 kg de cal por kg de producto obtenido. La cantidad de vapor utilizada es del orden de 20 KWh por Kg de gelatina, y la de energía eléctrica es de 1.5 KWh. La gelatina obtenida a partir de piel no curtida es vendida a un precio de 8 a 10 dólares el kilo, mientras que la que se obtiene de piel curtida, que requiere un descurtido previo con ácido sulfúrico, se vende entre 2.5 y 3.5 dólares el kilo.

Fabricación de colágeno alimentario: Con la introducción del Wet White aparece la necesidad de valorizar las pieles de muy baja calidad en otras aplicaciones fuera del cuero. Para ello se tienen en cuenta la naturaleza proteica de la piel, y ciertas propiedades del colágeno como agente de texturación, de emulsificación, soporte de color y aroma en la industria alimentaria. Las pieles descartadas de la fabricación del cuero, por no alcanzar la calidad mínima requerida, están precurtidas al aluminio y se deberá en una primera etapa descurtir las. Este descurtido es relativamente simple. Las pieles descartadas en estado bruto serán igualmente tratadas para recuperar la sustancia piel. Esta piel obtenida es picada lo más finamente posible, y luego puede ser molida en ese estado para obtener una pasta fina alimentaria. Puede también ser secada y luego molida para obtener un polvo seco utilizable como harina. Los tratamientos son esencialmente mecánicos, y el rendimiento de obtención es alto. El consumo de productos químicos y agua para este proceso es relativamente bajo. El consumo energético proviene mayoritariamente de la molienda, el secado es efectuado necesariamente a baja temperatura y no debe constituir un factor muy importante de gasto energético. Esta fabricación está hoy en día en estado de predesarrollo, ya que cantidades apreciables de producto han sido ensayadas en fabricación de salchichas, por ejemplo.

Recuperación de desechos curtidos

Fabricación de sinderma: Uno de los primeros procesos referente a este tipo de desechos es la fabricación de sinderma a partir de rebajaduras y desechos de dividido curtidos. Las rebajaduras se presentan bajo la forma de fibras cortas y en estado húmedo. Estas características las hacen adaptables a las técnicas papeleras, que utilizan fibras cortas en medio acuoso. Al estar curtidas, están perfectamente estabilizadas con respecto a la agresión química y climática una vez secas. La invención del sinderma se remonta al fin del siglo pasado, pero su fabricación industrial se comenzó luego de la segunda guerra mundial. El esquema del proceso es sintéticamente el si-

guiente: los desechos son primeramente desfibrilados y molidos, para ser entonces introducidos en un pulper en el cual son agregados aditivos del tipo agentes de recurtido, engrase, estabilización, colorantes y correctores de pH. Luego se agrega latex natural o sintético, que cumple el rol de ligante, y finalmente se utiliza un producto floculante, el sulfato de aluminio. La mezcla es luego desagotada y prensada mediante diferentes procesos continuos, semicontínuos o discontinuos, y luego secada. El sinderma bruto obtenido puede entonces ser cortado en hojas, laminado, someterse a tratamientos de terminación tales como lijado, inducción y calandrado para utilización en marroquinería, por ejemplo. Una débil proporción de fibras de cuero, estimada en 5%, se pierde durante la descarga. La mayor parte de los desechos de fabricación, tales como los resultantes del recorte de las láminas, puede ser reciclada. El polvo que se genera en el lijado final, que representa 5 a 10% del total, difícilmente puede ser recuperado. Globalmente el rendimiento puede estimarse entre 80 y 90% del material puesto en juego. El consumo energético del proceso es del orden de 4 a 5 KWh.

Compuestos de papel-cuero: El principio de fabricación es el siguiente: las rebajaduras son primeramente refinadas y mezcladas en un pulper con compuestos celulósicos, para la formación de una lámina. Se obtiene un compuesto que puede ser utilizado tal cual, o recibir un tratamiento de terminación. El problema principal a resolver en este proceso fue el del ligado de las fibras de cuero entre ellas. Estas no desarrollan enlaces de hidrógeno naturalmente, a la velocidad requerida por la industria papelera. El proceso escogido consistió en un ligado progresivo de la fibra a lo largo de la fabricación de la hoja. Las rebajaduras son primeramente desfibriladas, en forma similar a la de la fabricación del sinderma. Se efectúa seguidamente la mezcla de las distintas fibras que componen el material, y la constitución de la fibra y su secado se desarrollan según una técnica papelera clásica. El ligado definitivo es asegurado al fin de la fabricación, y el material obtenido es apto para ser sometido a los tratamientos de terminación. El producto posee propiedades mecánicas y absorbentes interesantes para distintas aplicaciones. Es así que en forma bruta puede ser utilizado como revestimiento de muros, o como material de limpieza industrial, y en forma terminada puede emplearse en la industria del calzado, de la marroquinería y la encuadernación. El balance de utilización de fibras de cuero es del mismo orden que para el sinderma clásico, es decir 80 a 90%, en la medida en que el corte de los bordes sea hecho antes del ligado, para permitir el reciclado en fabricación de los recortes. El balance energético es del orden de 2 KWh por kg de desperdicios tratado. Este proceso está en estado de preindustrialización en un grupo papelerero francés y el proceso utilizado está cubierto por una patente. La posibilidad de variar el gramaje, la calidad de las fibras de cuero, el grado de defibrilación, la tintura y la terminación múltiples, permite imaginar numerosas aplicaciones posibles para este material, ya sea en el sector clásico (marroquinería y calzado), sea en sectores novedosos (limpieza y decoración).

Utilización de barros de depuración

Utilización en agricultura: Los barros de depuración de efluentes de curtiembre tienen en general una composición que les permite disponer de 20 a 40% de carbono orgánico, de 2.5 a 5% de nitrógeno total, 5 a 25% de

calcio, pero por el contrario tienen cantidades pequeñas de fósforo, del orden de 0.1%, y cantidades prácticamente nulas de potasio (se evalúa en 0.03%). Estos barros pueden contener cromo en cantidades variables, en función de la técnica de tratamiento en la fabricación. La agricultura requiere cantidades importantes de fertilizantes, y sobre todo de nitrógeno asimilable por las plantas. Como se ha mencionado, estos barros son ricos en compuestos nitrogenados, sobre todo proteicos. Su utilización en agricultura puede ser por tanto considerada, a condición de que su composición química no conduzca a problemas asociados muy importantes. Hoy en día la reglamentación europea prohíbe utilizar en agricultura barros que contengan más de 1.5 g de Cr por kg de materia seca. Para alcanzar este objetivo son posibles distintas soluciones, sea la separación de las distintas descargas de la fábrica y el tratamiento selectivo de las aguas que contienen cromo, sea la recirculación de los baños de curtido, sea la utilización de productos de curtido muy eficientes que permitan obtener un resultado sobre los barros compatible con el medio ambiente. El barro líquido, cuya humedad está comprendida entre 90 y 95% puede ser aplicado por un camión cisterna o por aspersión. Deberá tenerse en cuenta especialmente los riesgos de problemas laterales, sobre todo los olores. Puede también inyectarse este barro líquido sobre el surco arado con equipamientos especiales, como por ejemplo camiones equipados con inyectores. Los barros sólidos, es decir con humedad inferior a 75%, pueden ser aplicados fácilmente pero es preferible hundirlos rápidamente en la tierra para evitar los riesgos de olores desagradables y para obtener una buena repartición en la capa superior del suelo.

Biometanización: Los desechos no curtidos y los efluentes contienen cantidades importantes de materia orgánica, y su humedad es tal que pueden ser degradados por fermentación metánica. Luego de estudiar la factibilidad técnica de esta biometanización en un reactor de 70 litros, el CTC experimentó una instalación industrial con una capacidad de 130 m³. El principio de la fermentación metánica puede ser resumido de la forma siguiente: las materias sólidas son sometidas a una hidrólisis enzimática, mientras que la materia orgánica es degradada por una combinación compleja de bacterias en etapas sucesivas, para producir finalmente amoníaco, ácidos grasos de cadena corta, ácido acético, CO₂ e hidrógeno. Esta fase es llamada fase ácida, y se desarrolla en algunas horas bajo la acción de bacterias acidificantes. Paralelamente, bacterias de crecimiento más lento, del tipo de las metanógenas, conducen a la producción de metano según dos vías distintas: sea por acción del hidrógeno sobre el anhídrido carbónico, con producción de metano y agua, sea por degradación del ácido acético, que produce igualmente metano y gas carbónico. La presencia de cromo trivalente en los barros de curtiembre no obstaculiza la producción de gas hasta concentraciones de 1 gr/l, o sea 100 g/kg de materia seca. La alta concentración en cal, de 36 a 90g por kg de materia seca, tampona el medio de reacción y vuelve el cromo insoluble. Si se examina la producción de desechos en el Uruguay, por ejemplo, de acuerdo con las cifras de 1988 (2:100.000 pieles bovinas y 3:000.000 de pieles ovinas tratadas por año), el conjunto de desechos de descarnado representa cerca de 10.000 toneladas, y permitiría obtener 42 toneladas por día de desechos de descarnado. Si todas las curtiembres estuvieran equipadas con instalaciones de depuración, habría una producción potencial de barros de depuración del orden de 800 m³

por día a 50 g/l lo que corresponde aproximadamente a 160 m³ de barros a 25% de materia seca por día.

La metanización permite obtener gas utilizable como fuente de energía por la curtiembre. Permite igualmente tratar los desechos, reduciendo los volúmenes y mejorando su estabilización. En un esquema clásico, que comprende la decantación, la recuperación de barros por espesamiento, su deshidratación mecánica y finalmente la descarga, puede intercalarse, agregando desechos no curtidos una etapa de estabilización anaeróbica, es decir biometanización, que permitirá obtener energía. El conjunto de residuos luego de la metanización puede ser tratado por espesamiento y deshidratación mecánica para obtener finalmente un elemento que puede ser utilizado como compost. Se disminuye el problema de evacuación de barros, ya que se tendrá un volumen final menor a evacuar.

Examinaremos a continuación como ha sido hecha la experimentación industrial. El sitio elegido para la experiencia es una curtiembre bovina que procesa faldas a razón de 5 toneladas de pieles saladas por día. Se dispone de distintos tipos de desechos no curtidos, ya que existen desechos de descarnado y de dividido en tripa. Hay también barros de depuración provenientes de un tratamiento primario físico-químico que comprende los siguientes equipos: un tanque de desulfuración, un tanque de homogeneización, un decantador primario, un tanque de almacenamiento de barros primarios y una instalación de deshidratación por centrifugación que permite obtener barros a 23-25% de materia seca. Como los desechos de dividido en tripa eran vendidos a una fábrica de gelatina, sólo se utilizaron los desechos de descarnado, disponibles a razón de 1.5 toneladas por día, con 15 a 20% de materia seca, y los barros de depuración obtenidos en la decantación primaria: 7 m³ por día a 5% de materia seca. La instalación de metanización piloto que fue instalada inicialmente para ensayar este proceso, fue también ensayada en fase termófila, es decir a 55° C, temperatura de fermentación, para obtener una reducción del tiempo de estadía dentro del digestor, y un aumento en la producción del gas del orden de 15% con respecto al proceso clásico a 35° C, llamado mesófilo. La energía necesaria a 55° C para calentar la biomasa y el digestor es netamente más elevada que a 35° C, y en consecuencia un proceso termófilo era difícil de justificar. Basado en una digestión mesófila, el digestor fue calculado para un tiempo de retención de 20 días, a razón de una carga de 8.5 m³ por día, durante 5 días a la semana. La instalación está compuesta, a nivel de la alimentación de desechos, de un molino, que alimenta un tanque al cual llegan los barros de depuración. Esta mezcla es enseguida dirigida a un digestor, donde es introducida luego de ajustarse la temperatura. Durante la operación de digestión se produce el gas, que es almacenado y puede ser utilizado parcialmente para calentar el digestor, y el resto como energía en la curtiembre. Por cada carga introducida en el digestor, es eliminada una cantidad equivalente de desechos y deshidratada para obtener un compost final.

En detalle la instalación es la siguiente: un molino que permite moler los desechos a 6 mm, con una potencia de 26 KW, y que envía estos residuos a un tanque de mezcla de 10 m³ donde se encuentran los barros. Luego son

transferidos con una bomba de inmersión hacia un tanque de preparación de doble camisa, con una capacidad de 1 m³ en cada sección, donde se calienta la biomasa en contacto con la que es eliminada del digestor. La mezcla es introducida seguidamente a los digestores mediante una bomba, que a la vez permite la recirculación de la biomasa a través de un intercambiador, que mantiene la temperatura mediante agua caliente. La fermentación se realiza en dos digestores que tienen un volumen útil de 65 m³, equipados con sistemas de control de nivel y de temperatura. Cada digestor posee dos bombas que permiten mezclar la biomasa en su parte inferior. El gas producido es purificado para eliminar fundamentalmente el sulfuro de hidrógeno, y finalmente almacenado en un tanque de 100 m³ a baja presión (50 g/cm²), y seguidamente comprimido y enviado a dos recipientes de gas comprimido, que alimentan el calentador de la propia instalación y también la caldera de la fábrica, equipada con un quemador mixto fuel-oil/gas. La marcha del conjunto de la instalación se basa en el siguiente principio: por cada entrada de desechos en bruto, se elimina un volumen igual de desechos digeridos. El proceso es por tanto continuo, y todos los parámetros de marcha fueron registrados durante los dieciseis meses que duró la experiencia. Los resultados fueron los siguientes:

La biometanización permitió eliminar el 75% de la polución, produciendo un material estabilizado, con una disminución de volumen del 40%. Durante el período de referencia, la producción de gas alcanzó a 13.500 m³ con 73% de metano. En curso de este período el digestor fue cargado con cerca de 1.000 m³ de sustrato, representando 25 toneladas de materias volátiles. Se puede entonces considerar que se produjeron 75 litros de gas con 73% de metano por kg de materia volátil introducida en el digestor. Basados en una producción semanal, puede considerarse que el balance de la instalación, que produce más de 550 m³ de gas, permite disponer de 2,800.000 kcal por semana. Teniendo en cuenta el consumo de la caldera de la unidad, que representa el 10% de la producción total, y el consumo de energía eléctrica, puede considerarse que se dispone de 80% de la energía total.

Dos factores afectan la viabilidad económica de un proyecto de este tipo: el primero concierne el precio de fuel oil (en Francia U\$S 175/tonelada), que tiene una influencia importante sobre la tasa de retorno. El segundo factor es el costo de descarga, evaluado en U\$S 18/tonelada, pero con tendencia a aumentar rápidamente en función de la evolución de la legislación. Así, sobre la base de un precio del fuel de U\$S 265/tonelada, y un precio de descarga de U\$S 35 por tonelada de desechos, el tiempo de retorno correspondiente es de 11 años para una instalación de 5 toneladas/día, y de 2.5 años para una instalación de 40 toneladas/día. Podemos entonces considerar que la viabilidad económica puede ser alcanzada para una fábrica que trata 40 toneladas/día, o sea tratando aproximadamente 1500 pieles bovinas por día. Con la evolución de las condiciones económicas, es posible que la factibilidad económica se alcance para una producción menor. Asimismo, un agrupamiento de varias fábricas, curtiembres bovinas u ovinas, podría conducir a rentabilizar el proceso. En conclusión, aún cuando la investigación fue conducida con éxito del punto de vista técnico, la viabilidad del sistema depende esencialmente del costo de la energía y del costo de la descarga de los desechos.

Incineración de desechos:

La mayor parte de los desechos de la fabricación del cuero, principalmente los obtenidos posteriormente a la operación de curtido, poseen un poder calorífico inferior, o PCI, interesante situado entre 4000 y 5000 Kcal/kg de desecho bruto.

Para los barros primarios, el poder calorífico es débil (620 Kcal/kg de barro). Eso no permite alcanzar una autocombustión, porque el límite de la autocombustión se sitúa en 2200 Kcal/kg de desechos. Este límite es alcanzado para los desechos de piel bovina bruta salada. En cuanto a los desechos de descarnado, sea en pelo o luego del pelambre, no están lo suficientemente secos como para permitir la quema sin aporte de calorías. Los desechos secos, tal como los desechos del recorte o el polvo del lijado, tienen un poder calorífico superior a 4000 Kcal, o sea que son susceptibles de ser quemados sin aporte exterior de energía. Los desechos de rebajado tienen una hidratación del 75%, lo cual hace imposible la incineración sin aporte de energía.

En el caso de una curtiembre aislada, la valorización energética de los desechos por incineración es interesante, ya que las necesidades de agua caliente son importantes en curtiembre. Existen distintos tipos de incineradores, pero para el tipo de desechos a quemar es posible limitarse a los siguientes: incinerador de suelo fijo, incinerador de grilla fija o incinerador rotatorio. Las condiciones de trabajo más favorables, para los desechos de curtiembre son las siguientes: 800° C mínimo en la combustión, con un débil exceso de aire para evitar la transformación de cromo trivalente en cromo hexavalente. La instalación debe ser diseñada de forma de permitir una limpieza fácil y frecuente de los tubos de salida de gases, y es necesario que la temperatura en la salida de los gases no sea inferior a 200° C, so pena de tener serios problemas de corrosión en la chimenea. Las cantidades medias de calor recuperables son del orden de 1.5 millones de calorías por tonelada de desechos. Para evitar los problemas ligados a las cenizas conteniendo cromo hexavalente, se utilizan cada vez más incineradores pirolíticos, es decir con una incineración de los desechos a baja temperatura, y la posterior incineración de los gases de combustión. Esta técnica está llamada ciertamente a desarrollarse si se pretende deshacer definitivamente de desechos que no tienen ninguna posibilidad de valorizarse en buenas condiciones.

Preguntas

Pregunta: Me llama la atención que en Francia las curtiembres pueden ser sancionadas cuando trabajan sin equipos para tratamiento de aguas residuales. Quisiera una explicación sobre este punto.

Respuesta: Hay dos niveles. He hablado del financiamiento de equipos de depuración, y el financiamiento de la puesta en funcionamiento de tecnologías "limpias". Por otra parte existe en Francia una legislación en el marco del Ministerio de Industria. Este Ministerio fija objetivos de tratamiento y purificación de efluentes en la curtiembre. Si estos tratamientos

no son realizados, la curtiembre se arriesga a ser sometida a fuertes sanciones, que pueden llegar hasta el cierre total de la fábrica en caso de que ésta no haya hecho ningún esfuerzo para mejorar la calidad de estos efluentes.

Pregunta: Quisiera saber si las aguas tratadas primariamente van a una planta colectiva de tratamiento. Tengo entendido que pueden ir mezcladas con las aguas cloacales.

Respuesta: Es perfectamente posible tener un tratamiento primario donde se traten exclusivamente los efluentes de la curtiembre, y luego que se ha separado aproximadamente el 80% de las materias en suspensión y 35% de materias oxidables, pueden enviarse estos efluentes a una red donde son vertidos los efluentes domésticos. Es deseable que al fin de esta red se encuentre una planta de tratamiento de tipo biológica adaptada a los efluentes domésticos. En este caso los resultados en general son buenos porque los efluentes de curtiembre aportan una carga en nitrógeno, los efluentes domésticos aportan una carga en fósforo, y la mezcla de esos dos tipos de efluentes son totalmente favorables a un tratamiento biológico.

Pregunta: Cuál es la intervención del gobierno francés, en cuanto al costo que demanda una planta de tratamiento final? Está totalmente solventada por el gobierno o colaboran también las industrias?

Respuesta: Cuando el programa de instalación de una planta de depuración ha sido hecho, se pide al industrial que invierta en esta planta de tratamiento colectiva, es decir que el industrial va a pagar una parte de la inversión correspondiente a la carga que él va a aportar a la carga de depuración, y por otra parte va a contribuir al funcionamiento de la planta de tratamiento con su cuota parte del costo de funcionamiento, que corresponde a la carga de polución que él aporta. Por tanto hay una inversión global: una parte de la misma proviene del financiamiento municipal si por ejemplo es una estación que existe en una ciudad, y otra parte proviene del industrial. Desde luego existe una ayuda al financiamiento, a través de lo que se llaman las "Agencias de Cuenca". Por el contrario, en los costos de funcionamiento intervienen solamente la municipalidad y las industrias que están conectadas a este tratamiento doméstico.

Pregunta: Cuál es el método más conveniente y económico para la concentración de los barros?

Respuesta: Por el momento, en curtiembre, si no se tiene en cuenta la inversión, dependerá esencialmente de la distancia y de las condiciones de descarga. Si se tienen barros de curtiembre solos, se utilizan filtros de bandas o centrifugación para deshidratar mecánicamente los barros. Por supuesto, no se habla aquí de sistemas donde se tiene pocos barros en cuyo caso se utilizan soluciones del tipo de sacos filtrantes, pero las soluciones más clásicas son filtros de bandas y centrifugación. Por el contrario, cuando se tienen cantidades importantes de barros y hay que transportarlos a distancias considerables o eventualmente llegar hasta la incineración, se utiliza en esos casos filtros prensa, que permite una disminución del volumen de barros y una mejor incineración.

Pregunta: El método de centrifugación permite la incineración de los barros?

Respuesta: Hoy en día, con el material clásico, se está un poco justo. Se estima que los barros de curtiembre pueden ser incinerados sin aporte excesivo de calorías cuando tienen aproximadamente 35% de materias secas. Con la centrifugación raramente se sobrepasa el 30%.

Pregunta: Me interesa el proceso de reducción de grasas emulsionadas, especialmente en el caso de lanares.

Respuesta: La eliminación de grasas en los efluentes no es posible a menos que se las separe previamente a cualquier tratamiento físico-químico. Cuando se ha mezclado el conjunto de los efluentes no es más posible separarla, salvo en la superficie de un decantador efectuando un rascado de la superficie. Por el contrario, cuando se tiene un efluente muy cargado en grasa que llega a la estación de depuración deberá instalarse un sistema de desengrase a la entrada de la planta de tratamiento para evitar arrastrar hacia el resto del tratamiento cantidades excesivas de grasa.

Pregunta: Quisiera saber si los tratamientos biológicos se hacen con la flora espontánea o se siembran bacterias especiales.

Respuesta: Los tratamientos biológicos que se utilizan en curtiembre utilizan bacterias que están presentes naturalmente en los efluentes, y no es necesario inseminar con cepas bacterianas liofilizadas, por ejemplo. Eventualmente, cuando se arranca la estación, cuando se inicia un proceso biológico, puede hacerse un aporte de un barro biológico doméstico para facilitar la puesta en marcha del tratamiento, pero en general son las bacterias que están presentes en el efluente las que permitirán el funcionamiento del tratamiento.

Pregunta: En Francia existe la carga para el industrial, respecto del costo por contaminación. Existe un costo por la carga del efluente y además un plus por contaminación?

Respuesta: Todo lo que es tecnología "limpia" permite mejorar la fabricación y realizar economías. Poniendo en práctica ciertas mejoras dentro de la fábrica, por ejemplo recuperando productos y no curtiendo más que la parte destinada a ser transformada en cuero, pueden obtenerse economías que permitirán financiar el tratamiento del resto de la contaminación a la salida de la fábrica. Los curtidores no deberán pagar por la contaminación descargada, sino por el costo de funcionamiento de la instalación de depuración. Puede estimarse que cada curtidor en Europa paga promedialmente 6 centavos de dolar por pie cuadrado de piel producida, para el tratamiento de la polución.

Pregunta:Cuál es el rol de los municipios en Francia en este tema?

Respuesta: El caso más general es cuando se va a hacer un tratamiento en común de efluentes industriales y domésticos. Cuando la ciudad es suficientemente importante, es ella la que hace el esfuerzo de financiación que

permitirá recibir el conjunto de efluentes de curtiembre. Por supuesto la municipalidad cargará al industrial el costo de tratamiento correspondiente a la cuota parte de contaminación aportada por éste. Por tanto cuando la ciudad es importante y dispone de una planta de tratamiento de grandes dimensiones, el industrial sólo deberá pagar el costo de funcionamiento y eventualmente los costos de amortización de la instalación.

Pregunta: Quisiera saber si con la decantación al fin del tratamiento secundario se alcanzan los valores de sólidos en suspensión que aparecen en el cuadro.

Respuesta: En general, si hay un tratamiento biológico específico en la curtiembre, los resultados en la decantación secundaria son de 50 a 100 mg/l en sólidos en suspensión para un tratamiento clásico del tipo aireación prolongada o eventualmente laguna aireada. Efectivamente, no se llega a resultados tan buenos como cuando se mezclan los efluentes de curtiembre con efluentes domésticos, en cuyo caso aún con un efluente de curtiembre que represente 80% de la carga total de la planta de depuración, se llega a valores inferiores a 30 mg/l en forma permanente. Esto permite afirmar que la presencia de efluentes domésticos mezclados con efluentes de curtiembre es en general beneficioso del punto de vista de los resultados del tratamiento biológico.

Pregunta:Cuál es el balance de pros y contras del uso de filtros percoladores para el tratamiento secundario?

Respuesta: Los lechos bacterianos que son utilizados en tratamiento biológico no permiten obtener rendimientos de depuración superiores a 50 ó 60% de eliminación de la carga oxidable. Por consecuencia es necesario completarlos con un tratamiento biológico complementario del tipo aireación prolongada o lagunaje aireado, ya que por sí solos son insuficientes como tratamiento biológico sobre efluentes de curtiembre.

Pregunta:Cuál es el límite para el contenido de grasas en las reglamentaciones europeas? En la nueva reglamentación uruguaya también se establece un límite para los bacilos colifecales.

Respuesta: La reglamentación que existe en Francia fija solamente valores máximos para las materias oxidables, ya que cuando se miden éstas, sea mediante la determinación de la DQO o la DBO₅, se dosifican igualmente las grasas. Por lo tanto cuando se fijan límites para la DQO y la DBO₅ no es necesario fijar límites para las materias grasas. El problema de las materias grasas será únicamente un problema de funcionamiento de la planta de depuración, y es siempre conveniente eliminarlas al comienzo del tratamiento.

Pregunta: Cuales son las ventajas que la recirculación de los baños representa para las plantas de tratamiento de aguas residuales de curtiembre?

Respuesta: Ya hemos hablado de este tema. Puede agregarse que si se pone en práctica un sistema de recuperación del baño de pelambre, es

posible obtener una disminución de la cantidad total de materia orgánica, evaluada en DBO₅ y DCO, del orden del 35% del total, y disminuir las materias en suspensión en 45% sobre el total. Esta operación de recirculación del baño de pelambre permite tratar más de un tercio de la polución total de la curtiembre, con lo que disminuyen proporcionalmente los problemas de tratamiento de las aguas residuales.

Pregunta: Los curtidores miran con cierto recelo el reuso de los baños porque temen por la calidad de los productos obtenidos.

Respuesta: Existen varias curtiembres francesas que realizan estas operaciones de recirculación, y algunas son reconocidas por la calidad de su fabricación, produciendo ya sea cuero para tapicería o capellada. En algunos casos estas operaciones de recirculación se llevan a cabo desde hace ocho años. Periodicamente se realizan partidas de control con utilización de baños nuevos, y hasta el momento la comparación no los ha llevado a suprimir el proceso de recirculación, que les aporta beneficios económicos, tanto del punto de vista del ahorro de productos químicos como en el tratamiento de las aguas residuales.

Pregunta:Cuál es el efecto a lo largo del tiempo de la recirculación de los baños de curtido? Qué sucede con la uniformidad de la producción?

Respuesta: En el caso del curtido, no hay en principio evolución a lo largo del tiempo. El único cambio que puede notarse concierne los primeros ciclos de recirculación, hasta el cuarto o quinto ciclos. Luego de ese punto puede considerarse que los parámetros de la operación son muy estables y no se corre riesgos de variaciones en la producción.

Pregunta: En los cueros lanares existe un alto contenido de grasa natural en la piel. No afecta esto la composición del baño de curtido a lo largo del tiempo?

Respuesta: El contenido en grasa de los baños no aumenta a lo largo del tiempo. La mejor confirmación consiste en que practicamente todos los curtidores que fabrican doble faz en Francia utilizan procesos de recirculación, y a estos baños se les agrega productos de engrase, sin que ocurra ningún problema a ese nivel para la operación de curtido.

Pregunta: Se mencionó que en el caso de la biometanización, los barros no pueden contener más de 100 g de cromo trivalente por kg de materia seca. Si se dispone de un barro con una concentración de cromo mayor, qué procedimiento de disposición puede utilizarse no siendo la incineración?

Respuesta: Nosotros realizamos la experimentación con los barros que estaban disponibles en la curtiembre. Esto no quiere decir que con concentraciones superiores el proceso no sea viable, sino simplemente que no pudimos ensayarlo industrialmente. Por lo tanto, en caso de disponer de barros con una concentración de cromo superior, debería, antes de plantearse la utilización a gran escala de esta técnica, ensayarse en escala piloto para asegurarse la no interferencia del cromo a esa concentración. A priori no parece incompatible, ya que hay ciertas publicaciones que reportan una

mejora en el rendimiento de la metanización si se agregan rebajaduras a la mezcla, las cuales están fuertemente cargadas en cromo.

Pregunta: Nosotros hemos hecho experiencias con recuperación de harinas proteicas, y no ha dado resultado por contener pelo, el cual no es digerible. Como puede éste ser eliminado completamente de las carnazas?

Respuesta: Si se tratan carnazas obtenidas luego de la operación de pelambre, no existe ningún problema. Por el contrario, es evidente que si se tratan desechos brutos, que contienen pelo, se está obligado a seguir un tratamiento de hidrólisis alcalina para degradar las queratinas, antes de mezclarlas con las carnazas. Nosotros hemos utilizado desechos de descarnado alcalinos para estas operaciones de recuperación de grasa y de proteínas, pero es perfectamente posible, luego de un tratamiento alcalino, agregar desechos brutos. Estos deben ser sometidos a una operación de pelambre comparable a la que podemos tener en curtiembre.

Pregunta: Quisiera saber aproximadamente qué porcentaje de las curtiembres en Francia utilizan el método del wet white, frente al wet blue.

Respuesta: Por el momento es un porcentaje muy bajo, ya que debe haber tres o cuatro curtiembres en Francia utilizando este proceso, sobre un total de alrededor de 150 curtiembres, pero espero que su uso se extienda rápidamente.

Pregunta: En lo que tiene que ver con el baño de pelambre recirculado, cuál es el mejor método para dosificar el sulfuro luego que el proceso ha avanzado varios ciclos?

Respuesta: Se trata de determinar esencialmente el sulfuro, y no el sulfito o hiposulfito que pueden estar presentes en el mismo baño. Por lo tanto se utilizan métodos potenciométricos con electrodos específicos que permiten una dosificación extremadamente precisa del sulfuro residual que se encuentra en el baño de pelambre.

Pregunta: Nosotros hicimos una experiencia de recirculación de baño de pelambre durante una semana. Se ahorró sulfuro solamente en los primeros ciclos. En el cuarto o quinto reciclo hubo que agregar la misma cantidad inicial de sulfuro y de cal.

Respuesta: De acuerdo a la experiencia en varias curtiembres que utilizan procesos de recirculación de baños de pelambre, el consumo global de sulfuro con respecto al de una fabricación normal disminuye en un 40%. Son valores reales sobre experiencias industriales.

Pregunta: Existen diferencias en la recirculación de los baños en el caso de utilizar batanes?

Respuesta: Puede considerarse que en el caso de pelambre en fulón, sobre un largo de baño de 250%, va a recuperarse un 70 a 75% del baño inicial. Por el contrario, en un batán es más difícil extraer el baño, y no se podrá recuperar más que el 60 a 65% del volumen inicial. Por lo tanto se tendrán condiciones de recirculación un poco menos interesantes que en el caso del fulón.

CUADRO I

REPARTICION DE LOS PARAMETROS DE POLUCION
SEGUN LAS DIFERENTES FASES DE LA FABRICACION DEL CUERO

PARÁMETROS POLUCION	EFLUENTE TOTAL	REMOJO	PELAMBRE	DESENCALADO PURGA	PIQUELADO CURTIDO	RESTO
DBO5 %	75-90 Kg/t 100%	7.5-9.0 Kg/t 10%	52-63 Kg/t 70%	2.5 Kg/t 3%	1 Kg/t 1.2%	11.5-14.5 Kg/t 15%
DCO %	200-220 Kg/t 100%	30-33 Kg/t 15%	110-120 Kg/t 55%	6 Kg/t 3%	2Kg/t 1%	50-58 Kg/t 25%
Materias Oxidables %	110-130 Kg/t 100%	14-17 Kg/t 13%	70-82 Kg/t 64%			14-17 Kg/t 23%
MES %	140 Kg/t 100%	7 Kg/t 5%	77 Kg/t 55%			56 Kg/t 40%
Salinidad %	250-350 Kg/t 100%	150-210 Kg/t 60%		20-30 Kg/t 8%	60-90 Kg/t 25%	17-25 Kg/t 7%
Toxicidad %	2.5 k Eq/t 100%		1.9 k Eq/t 76%		0.6 k Eq/t 24%	

CUADRO II

DESECHOS DE EFLUENTES INDUSTRIALES

Nivel de dilución	24 hs. 10 hs.	d > 300 d > 720	150 < d < 300 360 < d < 720	d < 150 d < 360	toma de agua en playas
pH		5.5 - 8.5	5.5 - 8.5	5.5 - 8.5	5.5 - 8.5
pH (CaO)		5.5 - 9.5	5.5 - 9.5	5.5 - 9.5	5.5 - 9.5
M.E.S.		100 mg/l	50 mg/l	30 mg/l	30 mg/l
DBO ₅		200 mg/l	100 mg/l	40 mg/l	40 mg/l
N total		60 mg/l	30 mg/l	10 mg/l	10 mg/l
máxima		30 °C	30 °C	30 °C	30 °C

- olores, colores, sabores.
- sustancias nocivas para los peces.
- compuestos cíclicos hidroxilados y derivados halogenados.

CUADRO III

BALANCE DE LA FABRICACION DEL CUERO

1000 kg de pieles saldas	=	
		350 kg de pieles secas
		+ 150 kg de sales
		+ 500 kg de agua
	↓	
Desechos de recorte en pelo	=	120 kg (24 kg secos)
Desechos de descarnado	=	70 a 230 kg (18 kg secos)
	↓	
645 kg de cuero curtido	=	253 kg de piel seca
		+ 46 kg de sales
		+ 346 de agua
	↓	
Desechos de dividido	=	115 kg (44 kg secos)
Desechos de rebajado	=	99 kg (38 secos)
	↓	
		329 kg de flor
		+ 112 kg de descarne
	↓	
		Tintura - Secado
	↓	
178 kg de flor	↓	171 de cuero seco
+ 56 kg de descarne	=	17 kg de sales
		46 kg de agua
	↓	
Desechos de lijado	=	2 kg seco
Desechos de recorte	=	32 kg (24 kg secos)
	↓	
141 kg de flor	=	145 kg de cuero seco
+ 47 kg de descarne		+18 kg de sales
		+28 kg de agua

CUADRO IV

VALORIZACION DE DESECHOS SOLIDOS DE CURTIEMBRE

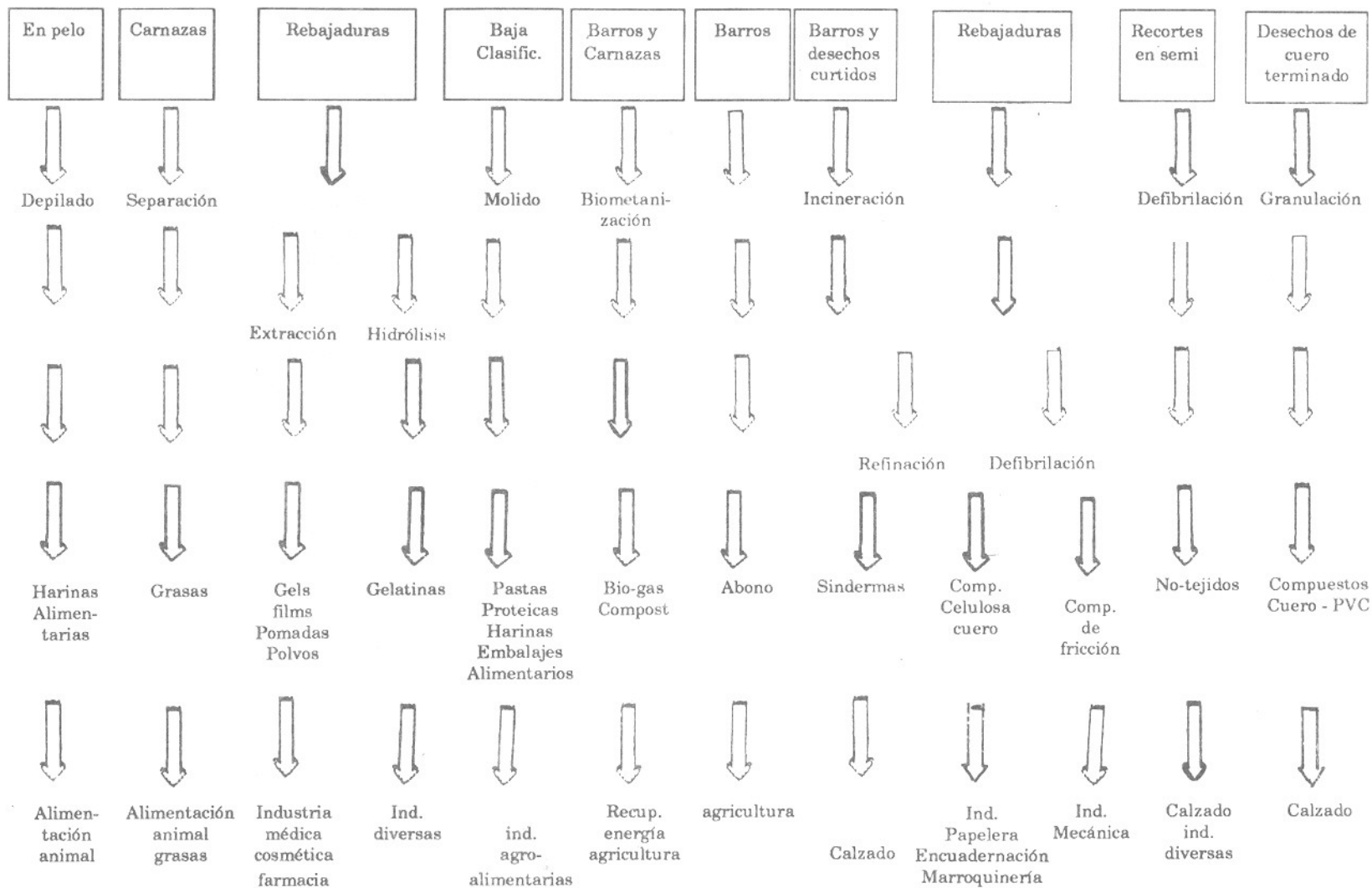


FIGURA I
GRILLA TIPO "AQUA - GUARD"

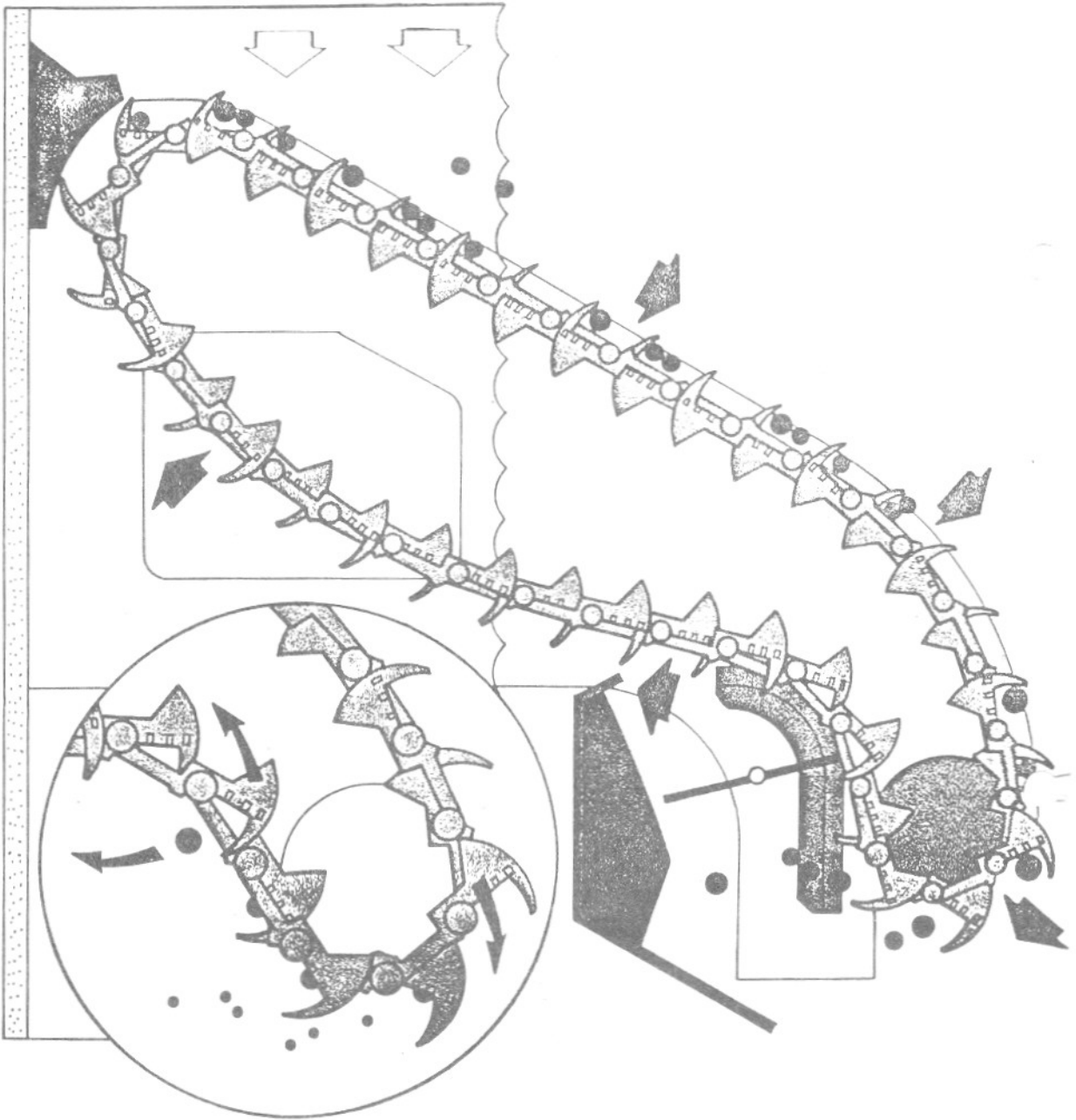


FIGURA II

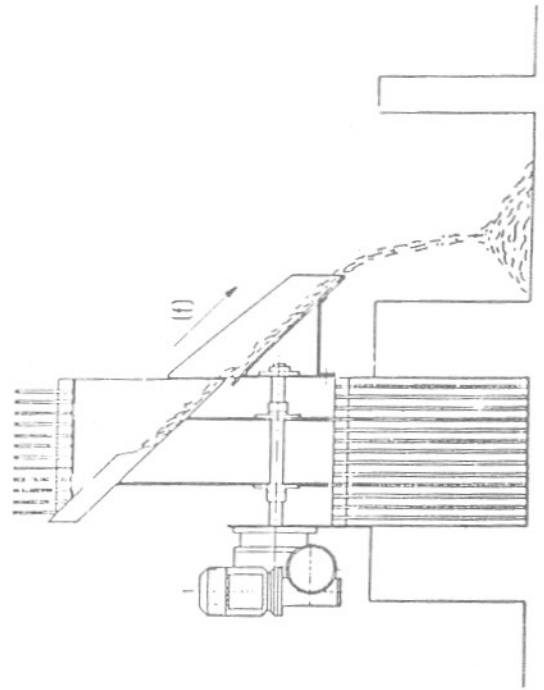
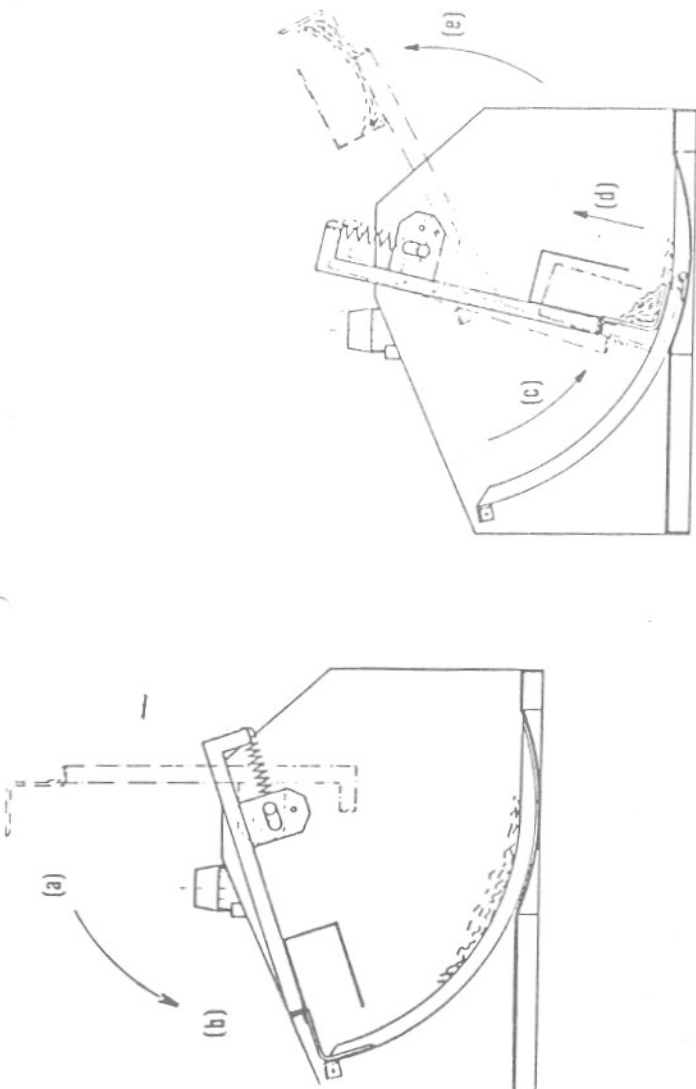
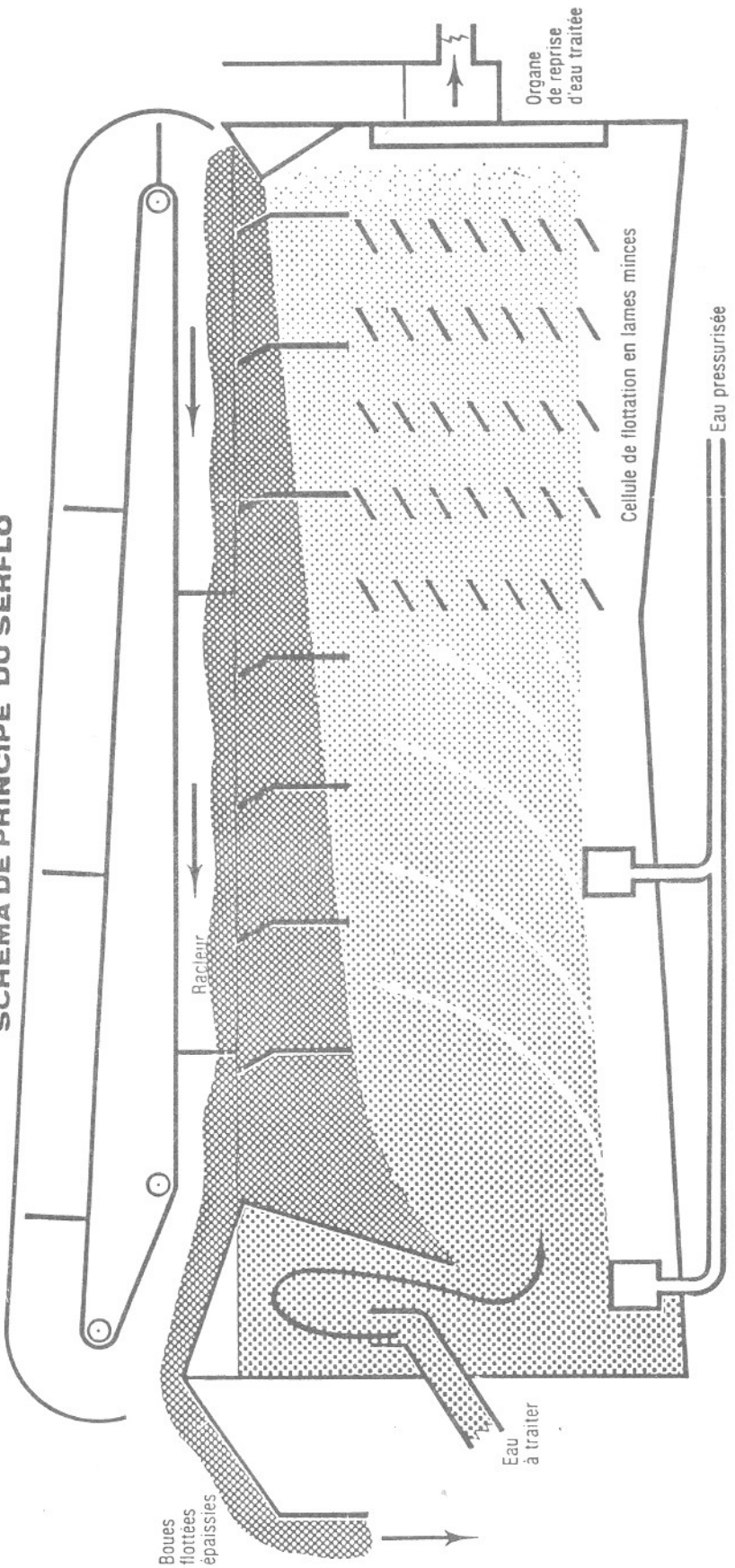
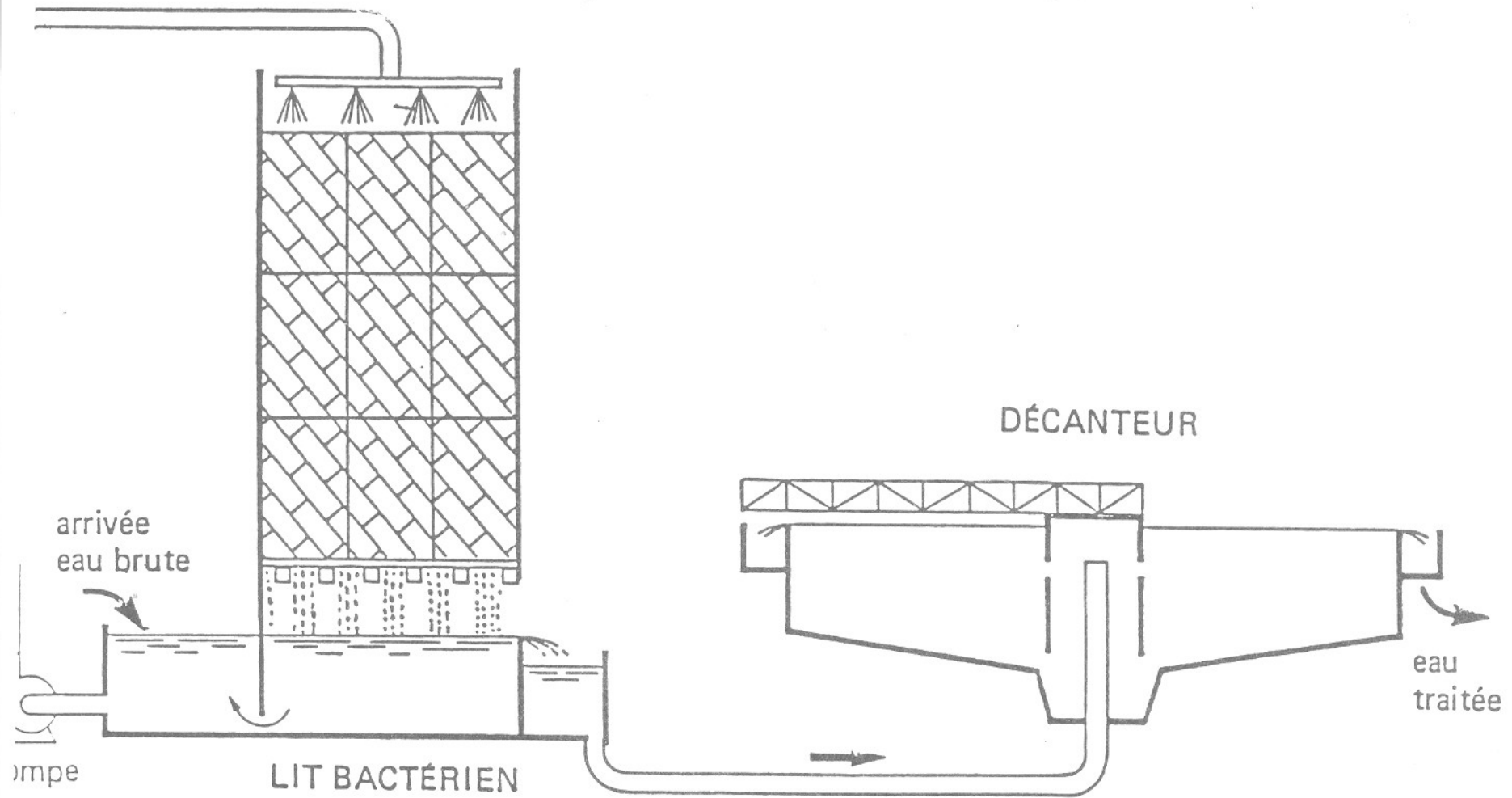


FIGURA III

SCHÉMA DE PRINCIPE DU SERFLO





— *Lit bactérien (avec recyclage) et décanteur.*

- TRICKLING FILTER (with recycling) and settling tank

LECHO BACTERIANO

FIGURA IV

13

Comisión del Papel - Edición amparada
por el art. 79 de la ley 13.349
Dep. Legal 250.831/91

IMPRESA ROSGAL S.A.

LABORATORIO TECNOLOGICO DEL URUGUAY (LATU)

DIRECCION: GALICIA 1133
TELEFONOS: 98 44 32 Y 90 63 86
MONTEVIDEO - URUGUAY
