



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**DISEÑO DE UN SISTEMA DE RECUPERACION DE
CROMO EN EL PROCESO DE CURTIDO DE CUERO
AL CROMO EN CURTIEMBRES BUFALO**

Autor
Oney de Jesús Duque Arias

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química
Medellín, Colombia
2019



Diseño de un sistema de recuperación de romo en el proceso de curtido de cuero al cromo en
Curtiembres Búfalo

Oney de Jesús Duque Arias

Informe de trabajo de grado como requisito para optar al título de Ingeniero Químico

Asesora

Lina María González Rodríguez, Ing. Química

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química
Medellín, Colombia
2019

RESUMEN

El cromo trivalente (Cr^{III}) es utilizado en el proceso de curtido de pieles para evitar la descomposición por acción de los microorganismos, lo que hace que el sector curtidor sea un agente importante en las descargas de cromo a los efluentes de los ríos. Teniendo en cuenta la alta toxicidad y peligrosidad del cromo, este trabajo fue realizado con el propósito de estudiar la factibilidad técnica de recuperación del sulfato de cromo III que se encuentran en los efluentes de los baños de curtido en la empresa Curtiembres Búfalo S.A.S.

Para el cumplimiento de este objetivo se determinaron los niveles de concentración de cromo en las aguas residuales y se evaluaron diferentes técnicas que permitan el re-uso del sulfato de cromo III presente en sus efluentes y la disminución en los costos de producción de cuero curtido.

Se recolectaron muestras de 6 fulones de curtido de *wet blue* (cuero azul) el cual tiene cada uno una capacidad de 4600 kg y realizamos análisis en laboratorio para determinar concentración de Cr_2O_3 presente en cada uno de estos baños y que son susceptibles de recuperar, siendo el promedio de 10.4 g/L. La recuperación del sulfato de cromo se realizó separando primero el cromo en forma de hidróxido, a partir de la reacción con óxido de magnesio (MgO) hasta un pH de 8.5 y luego como sulfato de cromo (33.3% de basicidad), adicionando lentamente el ácido sulfúrico hasta un pH de 2.7.

Tabla de contenidos

1. INTRODUCCIÓN	5
2. OBJETIVOS.....	7
2.1. General	7
2.2. Específicos	7
2.3. Importancia y justificación	7
3. MARCO TEÓRICO	8
3.1 Propiedades del cromo	9
3.1.1 Efectos del cromo sobre la salud.....	11
3.1.2 Efectos ambientales del cromo	12
3.1.3 Precipitación del cromo	13
3.1.4 Regeneración y reutilización de cromo.....	16
3.2 Curtido de pieles	18
3.2.1. Basicidad de los complejos de cromo	20
3.2.2. Química de las sales de cromo	22
3.3 Principales procesos en la curtición del cuero	23
3.3.1. Proceso de pelambre o Ribera.....	23
3.3.2. Proceso de curtición.....	24
3.3.3 Proceso de re-curtición	25
3.3.4. Proceso de acabado del cuero	26
4 PRUEBAS EXPERIMENTALES	28
4.1 Precipitación de Cromo a partir del MgO	28
5 RESULTADOS	32
5.1 Análisis de volumen de agua y cantidad de cromo disponible para recuperar	32
5.2 Ensayos de pieles curtidas con cromo recuperado	33
6 CONCLUSIONES	36
BIBLIOGRAFIA	37
APENDICES	38

1. INTRODUCCIÓN

En el país, la producción de cueros curtidos ha experimentado un descenso en los últimos años. Actualmente, existen cerca de 664 curtiembres en el país, de las cuales aproximadamente el 80% se ubican en Cundinamarca y Bogotá (Martínez, 2018).

A nivel mundial, la industria de las curtiembres es una de las más contaminantes, y cada año se deben destinar enormes sumas de dinero para reparar, y en menor grado para prevenir (Martínez, 2018). La utilización del sulfato de cromo III como curtiente, ha traído como consecuencia, la contaminación más acentuada de los efluentes, debido al cromo residual del proceso de curtido. Este hecho se puede deber a los pocos controles y escasa conciencia de las empresas para implementar procesos de producción más limpia y amigables con el medio ambiente.

El cromo es utilizado en los procesos de curtido para evitar la descomposición de la piel por acción de los microorganismos, reaccionando con el colágeno de la piel por una interacción que envuelve el grupo hidrogenión (H^+) del colágeno protonado y el grupo hidroxilo (OH^-) de la sal básica de cromo, combinándose con grupos funcionales del colágeno que pertenezcan por lo menos a dos de las tres cadenas peptídicas que constituyen a éste. Estos enlaces transversales entre las cadenas peptídicas dan lugar a una reticulación de la estructura en la que se han roto los puentes de hidrógeno desplazando las moléculas de agua, que lo hace resistente al ataque bacteriano y reduce su capacidad de hinchamiento y encogimiento por poseer una estructura fija (Pinilla, 2014). El proceso de piquelado es fundamental, ya que es el encargado de ajustar el pH ácido de la piel con el fin de abrir los poros de ésta, para que el cromo Cr penetre en ella más fácilmente.

El pH del proceso es muy importante ya que si no se mantiene un pH ácido antes de llegar al curtido se verá afectada la piel dejando manchas muy notorias y en el proceso de terminado la piel quedara rígida, la dosificación de cromo será la encargada de cubrir todo el colágeno de la piel para que ésta de alguna manera pueda quedar con las características requeridas que son, buena estabilidad química, alta resistencia a la tensión, ligera, versátil, buena permeabilidad, repelente al agua para que no se pudra y con la capacidad para fijar los demás productos del terminado.

Es muy importante lograr la recuperación de este cromo residual resultante ya que esto supone una disminución en los costos de la planta de tratamiento de la curtiembre además de la posibilidad e reutilizar este licor de cromo nuevamente en los procesos de curtición.

2. OBJETIVOS

2.1. General

Evaluar el porcentaje de recuperación y reutilización de cromo de las aguas provenientes del proceso de curtido y proponer el diseño de un sistema de recuperación de cromo para el proceso de curtido que permita la disminución de la carga contaminante en aguas residuales de curtiembres Búfalo

2.2. Específicos

- Realizar la caracterización de aguas residuales y determinar el volumen de agua a tratar resultante del proceso de curtido
- Seleccionar un método químico estándar adecuado para la realización del proceso de recuperación de cromo
- Determinar el porcentaje total de cromo recuperado en el proceso que podrá mezclarse con cromo nuevo para obtener cuero de excelente calidad
- Determinar los resultados de pruebas físicas como tracción, desgarre y reventado de flor en cueros curtidos con cromo recuperado

2.3. Importancia y justificación

Este trabajo es de suma importancia debido al impacto positivo que este puede representar en la disminución de carga contaminante de la planta de tratamiento y sus costos de operación, así como la gran posibilidad de reutilizar este cromo nuevamente en el proceso de curtición.

3. MARCO TEÓRICO

Los procesos de curtido de las pieles para su transformación en cuero producen diversos tipos de contaminación en el agua, siendo los más significativos materia orgánica, cal, sal, sulfuros, cromo, colorantes y sólidos en suspensión (Ortiz, 2013).

Inicialmente las pieles son lavadas para retirar la sal adicionada para su conservación y material orgánico como sangre y grasa; este proceso contamina las aguas residuales con sal y materia orgánica. Después las pieles son tratadas con cal y sulfuro de sodio en el proceso de pelambre para retirar el pelo en medio básico. Sin embargo, estas aguas residuales desechadas después de un proceso de lavado denominado desencalado, generalmente se mezclan con las aguas de los siguientes procesos que corresponden al piquelado y el curtido, que son ácidas, produciendo ácido sulfhídrico altamente tóxico y muy volátil afectando la atmósfera y la salud del personal dentro y entorno a las curtiembres. El pelo y los trozos de piel producen gran cantidad de sólidos en suspensión vertidos en las aguas residuales (Ortiz, 2013).

El proceso de piquelado se realiza con ácido fórmico para dar suavidad al cuero. En el proceso de curtido se utiliza cromo para evitar la degradación de las pieles, transformándolas en cuero que es un material incorruptible; el cromo es adicionado en exceso para asegurar la suficiente absorción por las pieles, contaminando los vertimientos y afectando cultivos y peces, siendo un agente carcinogénico (Ortiz, 2013).

Finalmente, el cuero es tratado en los procesos de teñido y acabados para darle las propiedades deseadas, produciendo elevada contaminación por exceso de colorantes y grasas en las aguas residuales.

La contaminación de los cuerpos de aguas por vertimientos industriales afecta significativamente el ciclo hidrológico, reduciendo las posibilidades de su potabilización para abastecimiento de poblaciones, su uso para riego, calidad para vida acuática afectación por

lixiviación y escorrentía de aguas subterráneas. La presión de vapor de las aguas contaminadas se reduce respecto a la presión de vapor de las aguas limpias, factor que incide en los procesos de evo-transpiración alterando el ciclo hidrológico (Ortiz, 2013).

La implementación de tecnologías limpias puede facilitar la reutilización de las aguas residuales, además del aprovechamiento de los agentes considerados como contaminantes, que pueden ser reintegrados a los procesos productivos, produciendo importantes ahorros de costos en los procesos que permiten la recuperación de la inversión inicial en equipos por la implementación de estas tecnologías (Ortiz, 2013; Martínez, 2018).

Existen muchos curtientes, entre los que se encuentran los de origen vegetal (taninos) y minerales (cromo). El más utilizado es el cromo III, que se presenta como sulfato básico de cromo $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$, y el cual es el que se desea recuperar de los baños de curtido.

3.1 Propiedades del cromo

Elemento químico, símbolo Cr, número atómico 24, peso atómico 51.996; metal que es de color blanco plateado, duro y quebradizo. Sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro. Sus principales usos son la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistentes al calor y como recubrimiento para galvanizados. El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza. Su mineral más importante por abundancia es la cromita. Es de interés geoquímico el hecho de que se encuentre 0.47% de Cr_2O_3 en el basalto de la Luna, proporción que es de 3-20 veces mayor que el mismo espécimen terrestre (Huamaní, 2014).

Existen cuatro isótopos naturales del cromo, ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr . Se han producido diversos isótopos inestables mediante reacciones radioquímicas. El más importante es el ^{51}Cr , el cual emite rayos gamma débiles y tiene un tiempo de vida media aproximadamente de 27 días. El cromo galvanizado y pulido es de color blanco azulado brillante. Su poder reflejante es 77% del de la plata (Huamaní, 2014).

Sus propiedades mecánicas, incluyendo su dureza y la resistencia a la tensión, determinan la capacidad de utilización. El cromo tiene una capacidad relativa baja de forjado, enrollamiento y propiedades de manejo. Sin embargo, cuando se encuentra absolutamente libre oxígeno, hidrogeno, carbono y nitrógeno es muy dúctil y puede ser forjado y manejado. Es difícil de almacenarlo libre de estos elementos (Huamaní, 2014).

El cromo forma tres series de compuestos con otros elementos; éstos se representan en términos de los óxidos de cromo: cromo con valencia dos, CrO , óxido de Cr(II) u óxido cromoso; con valencia tres, Cr_2O_3 , óxido de Cr(III) u óxido crómico, y con valencia seis, CrO_3 , anhídrido de Cr(VI) o anhídrido de ácido crómico. El cromo es capaz de formar compuestos con otros elementos en estados de oxidación (II), (III) y (VI) (Huamaní, 2014).

Se conocen también los peróxidos, ácido percrómico y perchromatos. Los halogenuros (fluoruro, cloruro, yoduro y bromuro) de cromo son compuestos bastante comunes de este metal. El cloruro, por ejemplo, se utiliza en la producción de cromo metálico mediante la reducción del cloruro cromoso, CrCl_2 , con hidrógeno (Huamaní, 2014).

Este mineral se puede tratar con álcali fundido y oxígeno, para llevar el Cr(III) a Cr(VI) en forma de cromato, el cual se puede disolver en agua, para precipitarlo como $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. El dicromato se reduce a óxido de cromo (III) con carbón:



Este óxido se reduce con aluminio:



El Cr^{6+} sólo existe como oxo-especie: CrO_3 , $(\text{CrO}_4)^{2-}$, CrO_2F_2 y un oxidante fuerte.

Las especies de Cr^{4+} y Cr^{5+} se forman como intermedios transitorios en la reducción de soluciones de $\text{Cr}(\text{VI})$; son estados de oxidación inestables en solución acuosa, debido a que se desproporciona rápidamente a Cr^{III} y Cr^{VI} .

3.1.1 Efectos del cromo sobre la salud

Las personas pueden estar expuestas al Cromo a través de la respiración, la ingesta (comida o bebida) y a través del contacto con la piel con Cromo o compuestos del Cromo. El nivel de Cromo en el aire y el agua es generalmente bajo. En agua para beber el nivel de Cromo es usualmente bajo como en el agua de pozo, pero el agua de pozo contaminada puede contener el peligroso Cromo (VI); Cromo hexavalente. Para la mayoría de las personas que ingieren el cromo a través de los alimentos lo hace en muchos vegetales, frutas, carnes, levaduras y granos. Cuando la comida es almacenada en tanques de acero o latas las concentraciones de cromo pueden aumentar. El Cromo III es un nutriente esencial para los humanos y la falta de este puede causar condiciones del corazón, trastornos metabólicos y diabetes, pero su exceso puede tener efectos negativos sobre la salud también, ocasionando por ejemplo erupciones cutáneas (Huamaní, 2014).

El Cromo (VI) es peligroso para la salud humana, especialmente para quienes trabajan en la industria del acero y textil. La gente que fuma tabaco también puede tener un alto grado de exposición al Cromo. El Cromo (VI) es conocido porque causa varios efectos sobre la salud. Cuando es un compuesto en los productos de la piel, puede causar reacciones alérgicas, como erupciones cutáneas. Después de ser respirado el Cromo (VI) puede causar irritación del nariz y sangrado de la nariz (Huamaní, 2014).

Otros problemas de salud que son causado por el Cromo (VI) son:

- Erupciones cutáneas
- Malestar de estómago y úlceras
- Problemas respiratorios
- Debilitamiento del sistema inmune
- Daño en los riñones e hígado
- Alteración del material genético
- Cáncer de pulmón
- Muerte

3.1.2 Efectos ambientales del cromo

Los efectos sobre los organismos dependen del tipo de exposición y estado de oxidación del Cromo. El Cromo entra en el aire, agua y suelo en forma de Cromo (III) y Cromo (VI) a través de procesos naturales y actividades humanas (Huamaní, 2014).

Las mayores actividades humanas que incrementan las concentraciones de Cromo (III) son el acero, las peleterías y las industrias textiles, pintura eléctrica y otras aplicaciones industriales

del Cromo (VI). El Cromo (III) es un elemento esencial para organismos que puede interferir en el metabolismo del azúcar y causar problemas de corazón, cuando la dosis es muy baja. El Cromo (VI) es mayoritariamente tóxico para los organismos. Este puede alterar el material genético y causar cáncer.

Los cultivos contienen sistemas para gestionar la toma de Cromo para que esta sea lo suficientemente baja como para no causar cáncer. Pero cuando la cantidad de Cromo en el suelo aumenta, esto puede aumentar las concentraciones en los cultivos. La acidificación del suelo puede también influir en la captación de Cromo por los cultivos. Las plantas usualmente absorben sólo Cromo (III). Esta clase de Cromo probablemente es esencial, pero cuando las concentraciones exceden cierto valor, efectos negativos pueden ocurrir.

No es conocido que el Cromo se acumule en los peces, pero altas concentraciones de Cromo, debido a la disponibilidad de metales en las aguas superficiales, pueden dañar las agallas de los peces que nadan cerca del punto de vertido. En animales el Cromo puede causar problemas respiratorios, una baja disponibilidad puede dar lugar a contraer las enfermedades, defectos de nacimiento, infertilidad y formación de tumores (Huamaní, 2014).

3.1.3 Precipitación del cromo

A partir de la química analítica se conoce que el cromo precipita en medio básico y a valores de pH básicos y neutros la solubilidad en agua del hidróxido de cromo III, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, es prácticamente nula, como se muestra a continuación:

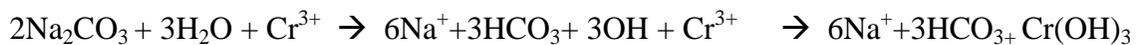
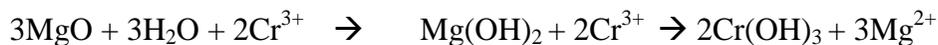
Solubilidad del cromo en agua:



- Agentes precipitantes de cromo

Cuánto más insoluble sea el agente precipitante (de carácter básico) más lenta será la velocidad de suministro de hidroxilos, lo que conduce a la formación de un precipitado más grueso y, por lo tanto, más fácilmente separable, aunque se requiere de mayor tiempo para la precipitación total del cromo (Huamaní, 2014).

De acuerdo a lo anterior, debido a su baja solubilidad, el agente precipitante ideal es el óxido de magnesio (MgO), seguido del hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), el carbonato de sodio (Na₂CO₃) y el hidróxido de sodio (NaOH) según las siguientes reacciones:



Además, para la selección del reactivo precipitante debe considerarse (Huamaní, 2014):

- La adición de hidróxido de sodio o hidróxido de calcio, eleva rápidamente el pH, lo que ocasiona una rápida precipitación del hidróxido de cromo y la formación de un lodo voluminoso. Para separar los sólidos del agua ocluida en el lodo, se necesita un filtro prensa. Esta precipitación puede facilitarse y hacerse más exhaustiva con agentes floculantes (polielectrolitos), con la ventaja de que la separación del precipitado solo requiere de un simple drenado del agua.

- La adición de óxido de magnesio (MgO), base débil, eleva lentamente el pH, ocasionando una lenta precipitación del hidróxido de cromo, el cual forma un lodo denso, con cristales grandes, lo que permite su fácil decantación. El MgO es un sólido y puede adicionarse lenta o rápidamente, debido a que cualquier exceso no causará que el pH suba más allá de 10, de modo que la redisolución del lodo no es significativa. Para el equivalente a 1 kg de Cr₂O₃ en baños residuales, se requiere 0.25 – 0.4 kg MgO, dependiendo del pH inicial de la solución residual (mientras más ácida sea esta solución, se requerirá de una mayor cantidad de MgO).

Otro criterio a tomarse en cuenta es el económico: el precipitante más barato es el hidróxido de calcio, seguido del hidróxido de sodio, el carbonato de sodio y, el más costoso, el óxido de magnesio.

Otras variables a tener en cuenta:

- La posibilidad de adición lenta con agitación continua del agente precipitante.
- Control del pH durante la precipitación. El valor del pH debe ser determinado experimentalmente. Si se utiliza el MgO, el pH no debe ser mayor a 10, pero si se utilizan bases como el Ca(OH)₂ o el NaOH los valores de pH pueden ser superiores.

El óxido calcio podría contaminar con calcio las aguas residuales proporcionando elevada dureza, además la cal de grado industrial presenta baja pureza; el bicarbonato de sodio ofrece menor eficiencia como agente precipitante por formar dióxido de carbono (CO₂) que con el agua produce ácido carbónico (H₂CO₃), disminuyendo el aporte de iones hidroxilo (OH⁻) para precipitar al cromo como hidróxido (Cr(OH)₃).

Algunas de las industrias curtidoras han implementado algunos tratamientos basados principalmente en el uso de floculantes. Las aguas del proceso de curtido tienen pH ácido, entre 3 y 4; en este rango de pH el cromo trivalente es muy soluble y los floculantes prácticamente no alcanzan a precipitarlo. Otras industrias utilizan como agente precipitante la cal que, si bien disminuye la concentración de cromo en las aguas residuales, incrementa la producción de lodos. Estos sistemas de tratamiento no producen los resultados ambientales que se requieren, pues el índice de remoción está muy por debajo de lo requerido, y como no ofrecen la posibilidad de recuperar el cromo para su reutilización (Ortiz, 2013).

El hidróxido de sodio es una base fuerte que favorece la reacción con el ion cromo III para formar el hidróxido de cromo; en calidad de grado industrial tiene un costo relativamente bajo y es de mayor pureza que la cal; además el ion sodio es más tolerante en las aguas residuales que los demás iones metálicos (Ortiz, 2013).

3.1.4 Regeneración y reutilización de cromo

Una vez precipitado el cromo, como hidróxido de cromo, es necesario re-disolverlo para introducirlo nuevamente al proceso de curtido. Para esto, se debe disolver el precipitado filtrado ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) con ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Según cálculos estequiométricos, se requiere 1.93 kg de ácido sulfúrico por kg de la cantidad equivalente de óxido de cromo contenido en el precipitado (Rabelo, 2017).

La adición del ácido debe hacerse con agitación permanente hasta alcanzar un pH de 2.5. La redisolución depende fundamentalmente de la antigüedad y pureza del residuo filtrado.

Es recomendable re disolver el residuo lo más pronto posible, ya que éste se vuelve cada vez menos soluble conforme pasa el tiempo. Si el precipitado es muy antiguo, es posible que se

requiera calentar hasta alcanzar la temperatura de la mezcla cerca al punto de ebullición. La reacción que se verifica en esta operación es:



La solución de sulfato de cromo obtenida puede ser reciclada en el proceso del curtido, reemplazando hasta un 40% de las sales de cromo frescas. Resultados experimentales muestran que, en crosta o descarne, se puede usar hasta el 100% de la solución de sulfato de cromo (Rabelo, 2017).

La presencia de una concentración moderada de compuestos orgánicos contenidos en los baños del curtido (grasas, enmascarantes, auxiliares de alta fijación, taninos, biocidas y otros), no afecta adversamente a la precipitación de cromo y su redisolución. Sin embargo, estos compuestos presentes en baños de cromo recuperados, pueden causar algunos problemas en la producción de cueros de alta calidad al introducir defectos en la coloración del cuero.

Los baños de curtido recuperados deben tener una concentración de grasas menor a 45 mg/L, para evitar tintes indeseables en el cuero. Los polímeros floculantes no interfieren en la reutilización del cromo. Otros contaminantes presentes se descomponen por la acción del ácido sulfúrico caliente durante la etapa de solubilización.

Los iones sulfato, SO_4^- , pueden ser aportados por la sal neutra sulfato de sodio anhidro, Na_2SO_4 , que es un electrolito fuerte y por consiguiente muy soluble en agua, de bajo costo, al ser una sal neutra, carece de iones hidrogeniones, H^+ , para obtener el pH ácido necesario para disolver al precipitado de hidróxido de cromo y producir la sal de cromo o sulfato básico de cromo necesario para curtir. Entonces, se pueden obtener los iones hidrogeniones, H^+ , a partir de otro ácido como el fórmico, HCOOH , que es ampliamente utilizado en los procesos de curtido y no es regulado por estupefacientes; además posee una constante de ionización relativamente alta comparado con los ácidos carboxílicos de la misma serie, de mayor peso

molecular que éste, lo que implica mayor ionización. También podría utilizarse los ácidos acético y láctico que poseen constante de ionización comparables a la del ácido fórmico. Por consiguiente, el ácido sulfúrico se podría reemplazar por sulfato de sodio para aportar los iones sulfato y por un ácido que proporcione la acidez necesaria (Ortiz, 2013).

3.2 Curtido de pieles

Se lo utiliza hace más de un siglo. A diferencia del procedimiento tradicional, que se basa en la utilización de vegetales como cortezas, maderas, hojas y raíces, en su mayoría de plantas tropicales o subtropicales como la mimosa, el quebracho o el castaño, evita que los cueros, con el paso del tiempo, se resequen. Las pieles, son sometidas a la acción de diferentes agentes químicos que interaccionan con las fibras de colágeno para obtener un cuero estable y durable (Ortiz, 2013).

Como se dijo, el curtido, consiste en transformar el colágeno de la piel en cuero por la reacción química de los curtientes sintéticos. Las sales de Cr^{+3} son desde hace más de un siglo uno de los más importantes. Hoy en día mundialmente el 80% de todos los cueros se curten de esta manera. El proceso de curtido al cromo es considerado el más versátil. Esta transformación está dada por una estabilización de la proteína. Las pieles procesadas en la ribera son susceptibles de ser atacadas por las enzimas segregadas por los microorganismos, y aunque esa putrescibilidad puede eliminarse por secado, no se consigue llegar a un material utilizable por cuanto las fibras se adhieren entre sí y dan un material córneo y frágil, además de carecer de resistencia hidrotérmica (por lo que calentándola en medio acuoso se gelatiniza) (Alvarez, 2012).

Por lo anterior queda claro que, salvo excepciones, no encuentra aplicación si no se modifican algunas de sus propiedades. La modificación a lograr implica que el producto a obtener no se modifique en su estructura al secar y sea resistente a la acción enzimática microbiana en húmedo sea estable a la acción del agua caliente.

En la Figura 1, se presenta la micrografía electrónica de fibrillas intactas de colágeno obtenidas de la piel. La preparación fue sombreada con cromo, el período a lo largo del eje de la fibra es de 640 Å.

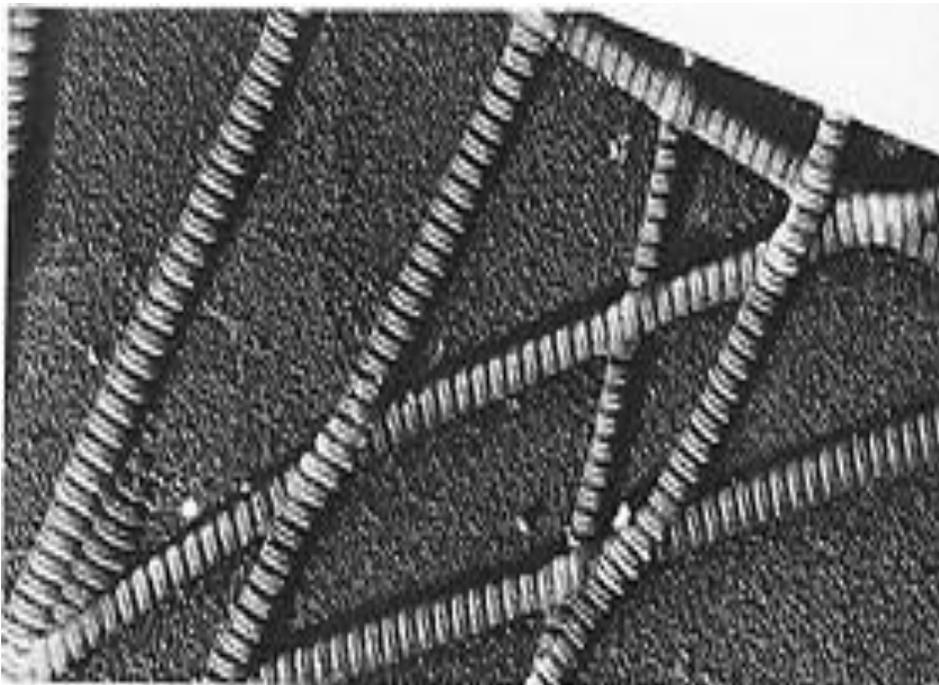


Figura 1. Micrografía electrónica de fibrillas de colágeno obtenidas de la piel. **Fuente:** www.cuernet.com

Esa modificación de la piel para dar un producto que reúna esas propiedades se llama “CURTICION”, y al producto logrado se le llama “CUERO”. Este proceso de curtición

involucra el tratamiento de la piel en tripa con un agente curtiente que por lo menos en parte, se combine irreversiblemente con la proteína llamada: colágeno (Figura 1) (Cueronet, sf)

Este proceso de curtición también depende de otras variables importantes como son:

- Tiempo de curtición
- Relación de baño de curtido
- Temperatura
- Basicidad del cromo

3.2.1. Basicidad de los complejos de cromo

La basicidad de un complejo de cromo puede definirse como el porcentaje total de valencias primarias del átomo de cromo que están ocupadas por grupos hidroxilo (OH^-). El cromo trivalente en solución tiene una fuerte atracción por los iones OH^- . Las sales básicas de cromo se diferencian unas de otras por los números de grupos OH^- unidos al átomo de cromo (Huamani, 2014).

La basicidad puede expresarse en (Tabla 1):

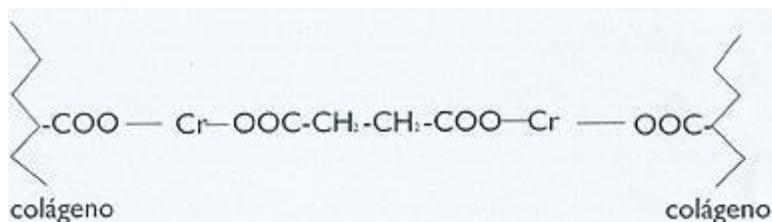
1. Doceavas partes, también llamados grados alemanes
2. En porcentaje o grados Schorlemmer

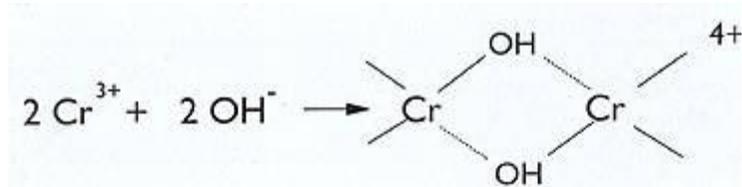
Si el átomo cromo no tiene ningún grupo básico (ningún grupo OH^- enlazado) su basicidad es 0 (Huamání, 2014).

Tabla 1. Basicidad del cromo

Basicidad en porcentaje	Basicidad en doceavos	Compuesto
0 (ningún grupo OH ⁻ enlazado)	= 0/12	CrCl ₃ (Cloruro de cromo)
33% (un enlace ocupado por un grupo OH ⁻)	= 4/12	Cr(OH)Cl ₂ (Cloruro monobásico de cromo)
66% (dos enlaces ocupados por un grupo OH ⁻)	= 8/12	Cr(OH) ₂ Cl (Cloruro dibásico de cromo)
100 (tres grupos OH)	= 12/12	Cr(OH) ₃ (Hidróxido de cromo precipitado)

Por otra parte, sabemos que un aumento de la basicidad sólo es posible en forma limitada. Así, que una basicidad del curtiente al cromo de más del 50 % (según Schorlemmer), donde la astringencia del curtiente es relativamente elevada, para agotar totalmente, esto imposibilita prácticamente la difusión, y el curtiente se precipita sobre la superficie del cuero. La causa para esto es la formación de grandes complejos de cromo. Todo lo anterior transcurre a pH elevados.





Para una distribución lo suficientemente pareja del cromo en el corte del cuero se requiere: curtir dentro de los valores de pH bajos hasta lograr una total penetración a través del corte transversal de la piel. Recién entonces se puede aumentar la basicidad elevando el pH.

Si deseamos alcanzar una distribución pareja del cromo en el corte del cuero se requiere, primero curtir a valores de pH bajos hasta lograr una total penetración a través del corte transversal de la piel (Cueronet, sf).

3.2.2. Química de las sales de cromo

Entre las sales minerales empleadas (sales de: cromo, hierro, aluminio, zirconio) las de cromo son las más importantes. El átomo de cromo en las sales curtientes tiene un estado de oxidación de +3. Los compuestos de cromo hexavalentes más importantes son los cromato y dicromatos alcalinos, pero el cromo +6 carece de poder curtiente y para que puedan ser útiles es necesario introducirlos a sales de cromo trivalente, bien sea antes de la curtición (procedimiento a dos baños) (Huamani, 2014).

Las sales curtientes de cromo son solubles en ácidos fuertes y precipitan como hidróxidos de cromo y valores de pH ligeramente superiores a 4. estas sales reaccionan con compuestos orgánicos para formar sales coloreadas solubles a valores de pH mayores. Para interpretar la participación de moléculas neutras en reacción química, por ejemplo, en la formación de

compuestos del tipo $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Werner introdujo el concepto de valencias auxiliares. Según este concepto, generalmente conocido como teoría de la coordinación de Werner, aun cuando a juzgar por el número de valencias, la capacidad de combinación de un átomo está colmada posee todavía, en la mayoría de los casos, la capacidad de participar además en la formación de moléculas complejas por el establecimiento de uniones atómicas definidas

3.3 Principales procesos en la curtición del cuero

Los procesos fundamentales en la producción de cuero son los siguientes (Huamaní, 2014):

- Proceso de pelambre o ribera
- Proceso de curtición
- Proceso de re-curtición
- Proceso de acondicionado y acabado del cuero

3.3.1. Proceso de pelambre o Ribera

Es aquella en la que la piel es limpiada y preparada para la operación de curtido y consiste en el remojo, descarnado y pelambre. Este proceso requiere de grandes cantidades de agua e insumos químicos tales como sulfuros y cal principalmente, para dar a la piel las características requeridas en el proceso siguiente. Esto conlleva a la generación de altos volúmenes de aguas residuales, concentraciones altas en DBO, DQO y Sólidos suspendidos y a la generación de pérdidas de insumos químicos que se vierten en altas concentraciones en los efluentes. De igual manera, debido a las propiedades de la piel, se generan grandes volúmenes de materia orgánica. En este sentido y dadas las características de los baños residuales de este proceso, es considerado el mayor generador de contaminación en el preparado de las pieles (aporta

aproximadamente el 60% de la contaminación). Los baños residuales de este proceso aportan el 76% de la toxicidad total a los cuerpos receptores (Huamaní, 2014).

Es así que se han intensificado las investigaciones y desarrollos en nuevas tecnologías de depilado, de recirculación de residuos líquidos de pelambre, siendo esta última la que presenta el atractivo de operar con el sistema tradicional de cal y sulfuro de sodio (con ahorros relativos de productos químicos).

3.3.2. Proceso de curtición

Dentro de la curtición mineral, es decir aquella realizada con productos inorgánicos, la más empleada es la que utiliza las sales de cromo como material curtiente. La introducción de la curtición al cromo como procedimiento de trabajo en la industria se realizó en América en el año 1933; la piel se trataba con solución de bicromato acidificado y luego con solución de tiosulfato, obteniéndose un cuero al cromo aceptable e inaugurándose así el camino para el procedimiento de curtición a dos baños. Actualmente la curtición al cromo se realiza con un procedimiento que emplea sales básicas de cromo en un solo baño. Este proceso está basado en la reacción entre la piel y una sal de cromo trivalente, usualmente sulfato básico de cromo.

En el proceso de un solo baño, cuando se agrega el agente curtiente las pieles están en un estado de piquelado a un pH de 3,5 o menor. A estos valores de pH la afinidad de la sal curtiente por la proteína es baja teniendo lugar una penetración del cromo en la piel. Luego de la penetración del material curtiente se aumenta el pH provocándose cambios en la sal de cromo y en la proteína de la piel que favorecen la reacción entre ellos. Al término de la reacción se dice que el cuero está curtido al cromo, y en estas condiciones ya tiene estabilidad hidrotérmica (Huamaní, 2014).

Los aspectos físico-químicos del proceso de curtición y los posibles mecanismos de reacción son complicados. En ellos intervienen varias reacciones simultáneas y competitivas, y es a través de un adecuado balance de éstas, lo cual se logra controlando condiciones como temperatura, pH y curtientes empleados, que la curtición puede conducirse adecuadamente.

Para una mejor comprensión del mecanismo o mecanismo que interpretan la reacción entre la proteína de la piel y el agente curtiente, como así también de las distintas variables que gobiernan el proceso de curtición, es importante tener presente algunos conocimientos básicos de la química de las sales de cromo

3.3.3 Proceso de re-curtición

El objeto de este proceso es otorgar cuerpo a los cueros provenientes del curtido primario a fin de mejorar su rendimiento de utilización, así como modificar en mayor o menor grado, las características de la flor, con el objeto de reducir homogeneidad original y lograr así efectos uniformes en el teñido y la nutrición y mejorar el comportamiento del cuero ante ciertas operaciones mecánicas (secado y esmerilado) (Huamaní, 2014).

El tipo de curtido a aplicar a un determinado cuero cromo, depende esencialmente de la calidad de la materia prima piel utilizada. Si se trabaja sobre una piel bien equilibrada, sin defectos notables, sana, es necesario que todo el proceso y el recurtido en particular, sea adaptado a la fabricación de un artículo de máximo valor comercial, o sea a la obtención de un cuero plena flor, para satisfacer tal objetivo, juegan un rol decisivo los recurtientes minerales.

Cuando la materia prima disponible presenta defectos de diverso tipo que la hacen inapta para un destino como el apuntado, y con la finalidad de extraer de la misma sus mayores posibilidades, debe ajustarse el proceso a la utilización de recurtidos que aseguren un fuerte

llenado de la estructura, rindiendo a la vez un artículo de propiedades más uniformes. En este sentido tienen cabida los recurtidos de base orgánica, tales como curtientes vegetales, curtientes sintéticos y resínicos.

Cada uno de estos agentes recurtientes aporta características particulares al cuero final, entre ambos extremos de esa gama existe una gradación de posibilidades, derivada de la factibilidad de combinación de los distintos sistemas. El teñido consiste en colorear los cueros con agentes tintoriales adecuados a fin de lograr colores firmes que resistan las condiciones normales del uso.

3.3.4. Proceso de acabado del cuero

La piel se sujeta a distintas operaciones mecánicas y de adición de acondicionadores para lograr la apariencia esperada. En este proceso se utiliza una variedad de productos químicos, así como de equipos especializados. Dependiendo del avance tecnológico de las operaciones y de los equipos, pueden aprovecharse con mayor o menor eficiencia las materias primas y la energía involucradas en el proceso. Esto tiene implicaciones importantes para el flujo de caja de las empresas y también para su desempeño ambiental (Huamaní, 2014).

Es de resaltar que estos dos últimos procesos (Recurtido y Acabado) no representan impactos ambientales significativos y no representan potencialidades en la recuperación de efluentes líquidos, por lo que no se incluyen dentro del análisis. En este sentido, es necesario centrar el análisis en los procesos de pelambre y curtido, ya que son los que aportan la mayor cantidad de contaminantes tóxicos en los efluentes receptores y obligan a las organizaciones a adoptar tecnologías que permitan minimizar los impactos ambientales negativos generados por dichas operaciones. La etapa de limpieza (Ribera) es relativamente similar para todo tipo de piel, mientras que las operaciones de acabado y, especialmente, las de curtido varían de acuerdo al

origen de la piel y a las características que se busca impartir al cuero. En las operaciones de terminado (Acabado), de acuerdo a las especificaciones que se requiere impartir a cada producto de cuero, se utilizan diversos materiales como lacas, pigmentos, tactos, etc.

La cantidad y composición de los residuos que se generan dependen, principalmente de la técnica de curtido utilizada, pero también del número y tipo de operaciones realizadas, ya que algunas son opcionales; así como de la secuencia de las mismas, de la dosificación de productos químicos y, en general, del control de proceso. Las variaciones en el proceso (Figura 2) se ven influenciadas no solamente por factores técnicos, sino también por las condiciones económicas y sociales que imperan en este sector industrial, a nivel regional y nacional así como por una variedad de prejuicios.

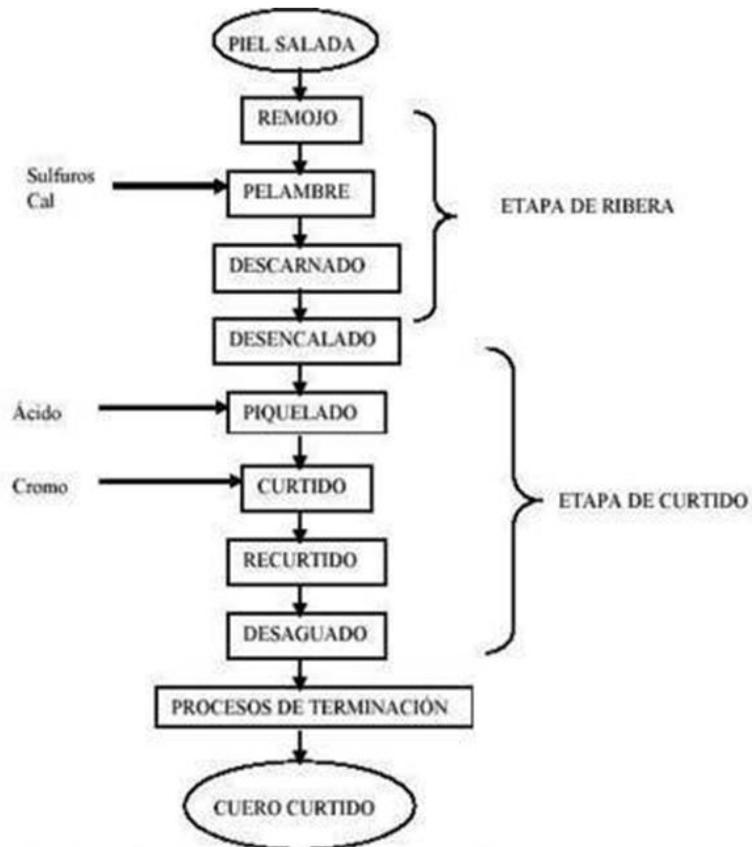


Figura 2. Diagrama proceso de curtido del cuero

4 PRUEBAS EXPERIMENTALES

Se tomaron muestras aleatorias de los baños finales del proceso de curtido correspondientes a 6 fulones de teñido

Características de las muestras:

- Color: verdoso sin sedimentos (Figura 3)
- pH = 4.0
- Densidad = 1,02 g/ml



Figura 3. Foto muestra de un baño residual de curtido

4.1 Precipitación de Cromo a partir del MgO

- Se toma la muestra correspondiente al baño residual de proceso de curtido

- Se determina el contenido de Cr_2O_3 correspondientes a cada muestra tomada de cada fulón; esto se hizo utilizando el método estándar presentado en el apéndice A1.
- Se adicionó el óxido de magnesio al 93% lentamente con agitación hasta $\text{pH}=8.5$ y se dejó reposar 24 horas para que la reacción se completara y el cromo se precipite (Figura 4).
- Luego de este tiempo se obtiene torta que es la que se adicifica con ácido sulfúrico
- Se traslada la torta a un tanque para la acidificación la cual se realizó con una dosificación lenta de ácido sulfúrico 98% hasta alcanzar un pH de 2.7
- Para la reutilización de este licor de cromo recuperado se debe determinar nuevamente contenido de Cr_2O_3 siguiendo método descrito en el apéndice A1.



Figura 4. Foto baño en proceso de precipitación con MgO

La determinación del contenido de óxido de cromo en las muestras provenientes de los baños residuales de curtido y las concentraciones de Cr_2O_3 (g/L) se realizó tomando 10 ml de la muestra, la cual se transfiere a un Erlenmeyer de 250 ml y se adicionan 10 ml de ácido perclórico al 72%. La mezcla resultante se calienta y se deja ebullición hasta que la solución tome un color naranja (Figura 5). Luego se dejó enfriar y se completó el volumen hasta 150 ml con agua destilada. De nuevo la mezcla fue calentada hasta ebullición durante 10 min aproximadamente hasta que su volumen se redujo a 100 ml. La mezcla reducida se enfrió. Luego se adicionaron 10 ml de yoduro de potasio 10%, se tituló con tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N y un poco antes del punto final (color amarillo verdoso) se agregó 1ml de almidón hasta cambio de color azul claro (Petrucci, 2008).

El % de Cr_2O_3 , corresponde a la siguiente ecuación 1:

$$\% \text{Cr}_2\text{O}_3 = A * B * C \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

A = Mililitros gastados de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

B = Normalidad del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

C = Miliequivalentes = 0.2534

$$\text{Ejemplo: } \% \text{Cr}_2\text{O}_3 = 7.8 * 0,1 * 0,02533 * 100 = 2 \% \text{Cr}_2\text{O}_3$$

Densidad Cr_2O_3 = 5,22 g/ml

$$\text{Concentración del } \text{Cr}_2\text{O}_3 = 5,22 * \% \text{Cr}_2\text{O}_3 = 10,4 \text{ g/L}$$



Figura 5. Determinación de concentración Cr₂O₃

5 RESULTADOS

Por confidencialidad con la empresa Curtiembres Búfalo S.A.S, no se presentan todos los detalles de la experimentación, se hace un resumen de los datos relevantes que no comprometen el nombre de la empresa.

Se realizaron los experimentos correspondientes a 6 muestras aleatorias tomadas en la empresa y se determinaron los porcentajes de Cr_2O_3 a partir de la ecuación 1. En la tabla 2, se presentan los resultados.

Tabla 2. Concentraciones y eficiencia de la recuperación

FULON*	Cr_2O_3 gr/L INICIAL	VOLUMEN OBTENIDO TORTA	Cr_2O_3 gr/L FINAL	EFICIENCIA %
1	10.1	0.042	8.5	84.1
2	9.8	0.039	7.6	77.5
3	10.4	0.045	8.7	84.4
4	10.6	0.048	8.3	78.3
5	10.2	0.043	7.1	70.0
6	11.3	0.053	9.1	79.8

*1 L de muestra

De la tabla 2 podemos concluir que la eficiencia promedio de la recuperación es del 79% con los valores iniciales observados de contenido de Cr_2O_3 entre 9.8 – 10.6 gr/L con lo que tenemos un promedio de 10.4 gr/l de Cr_2O_3 en nuestros baños residuales de curtido.

5.1 Análisis de volumen de agua y cantidad de cromo disponible para recuperar

La capacidad de producción de cuero curtido de la empresa es de 2000 pieles /día que corresponde a 54000 kg /día de cuero en tripa el cual se le adiciona un 6,5% de cromo es decir un consumo de 3510 kg de sulfato de cromo/día.

Cromo día = 54000 Kg * 6,5% = 3510 Kg

El volumen de agua consumido por cuero en el proceso de curtido es de 21.38 L/cuero

Volumen total de agua tratar es = 42768 litros/día

Con los resultados obtenidos en laboratorio de concentración inicial de 10.4 g/L en baños de curtido consideramos que tenemos disponible para recuperar 444.8 kg/día de cromo; ahora con una eficiencia del 79% estamos estimando que la recuperación de cromo sería de 351.4 Kg/día, de acuerdo al diagrama presentado en la Figura 6.

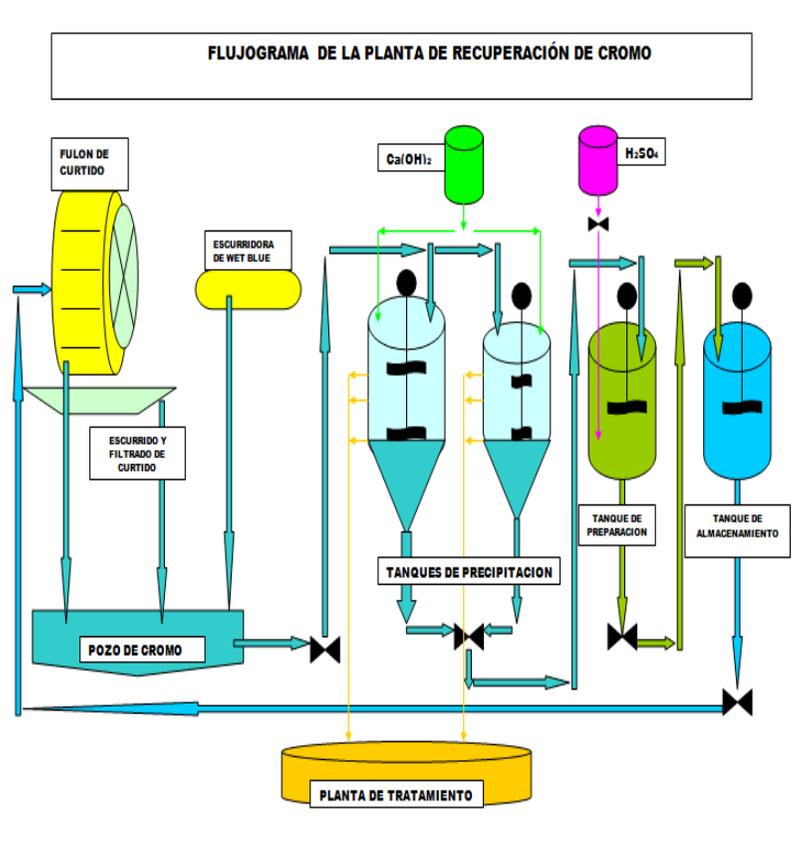


Figura 6. Diagrama de la planta de recuperación de cromo en la Curtiembres Búfalo

5.2 Ensayos de pieles curtidas con cromo recuperado

Con el fin de evaluar la calidad de cuero y el desempeño de curtido realizado con cromo recuperado, procedemos a hacer ensayo de 3 pieles curtidas con sulfato de cromo comercial 60% y licor de cromo recuperado 40%

Peso inicial de las pieles = 75 Kg

Oferta original de cromo total: 6.5%

Kg total de cromo = $75 * 0.065 = 4.9$ kg

Adición de sulfato de cromo comercial = $4.9 \text{ Kg} * 0.6 = 2.94 \text{ Kg}$

Adición de cromo recuperado = $4.9 \text{ Kg} * 0.4 = 1.96 \text{ Kg}$

Se hace seguimiento al proceso de curtición evaluando el comportamiento del cromo en el atravesamiento de este en la sección transversal de la piel se puede observar luego de las 8 horas de proceso normal de curtición el cuero está atravesado totalmente tanto de cuellos, lomo y faldas lo cual nos indica que el cromo recuperado cumplió su objetivo principal.

Observamos que el proceso de basificación el cual no presenta ninguna novedad y se basifica el cuero a $\text{pH}=3.8$ y se prepara para realizar prueba de temperatura.

Se hacen cortes a los cueros en lomo, falda y cuellos se ponen a ebullición durante 5 min observando que no existe deformación ni encogimiento, esto quiere decir que el cuero está bien curtido y resistirá posteriormente proceso a altas temperaturas.

No es suficiente este único parámetro para determinar la viabilidad de reutilizar el cromo pues debemos evaluar además en los cueros terminados propiedades importantes como son tracción, desgarré y reventado de flor.

Los 6 lados resultantes de la curtición se procesan en 3 diferentes artículos para medir las propiedades físicas de estos cueros al final del proceso de acabado, en la Tabla 3 se presentan dichos resultados.

Tabla 3. Propiedades físicas de pieles curtidas con cromo recuperado

ARTICULO	TRACCION (MPa)	DESGARRE (N)	RUPTURA DE FLOR
NUBUCK 16/18	22.6	100.6	7.6
CAPELLADA 18/20	28.8	130.5	8.1
NAPA 14/16	18.3	81.6	7.3

De acuerdo a los valores reportados en la Tabla 3 podemos concluir que estos cueros cumplen con los valores de resistencia física especificados en la Norma ISO especificaciones físicas (NTC 2216 Cuero de ganado bovino para la fabricación de calzado) que son presentados en el Apéndice A2.

6 CONCLUSIONES

- Luego de revisar los resultados vemos que es posible y viable realizar la recuperación de cromo de los baños residuales con el objetivo de utilizar nuevamente mezclado con sulfato de cromo nuevo para el proceso de curtido.
- Los resultados obtenidos respecto a propiedades físicas del cuero como tracción, desgarre y reventado de flor cumplieron las especificaciones necesarias para cuero bovino
- Las concentraciones promedio de las aguas residuales de los baños de curtido son en promedio de 10.4 g/l.
- Tenemos en promedio 42768 litros/día de baños residuales de curtido susceptibles de tratar

BIBLIOGRAFIA

- Alvarez, I. (2012). ¿Qué es el wet blue en el cuero? y ¿Cómo se produce?. URL <https://blogdelcalzado.com/2012/02/19/que-es-el-wet-blue-en-el-cuero-y-como-se-produce/>
- Cueronet. URL : <https://www.biblioteca.org.ar/libros/cueros/curtido1.htm>
- Huamaní, G. (2014). La industria de la curtiembre y su incidencia en el medio ambiente de la ciudad de Lima. Maestría en Productividad y Relaciones Industriales – Universidad Nacional del Callao – Perú. 137 p.
- Martínez, S. & Romero, J. (2018). Revisión del estado actual de la industria de las curtiembres en sus procesos y productos: Un análisis de su competitividad. Rev.Fac.Cienc.Econ, 26(1), 113-124.
- Ortiz, N. (2013). Recuperación y reutilización de Cr de las aguas residuales del proceso de curtido de Curtiembres San Benito (Bogotá), mediante un proceso sostenible y viable tecnológicamente. Maestría en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente – Universidad de Manizales. 123 p.
- Petrucci, R. (2003) Química General. 8ª Edición. Pearson
- Pinilla, E. (2014). Precipitación de cromo y reutilización del agua de vertimientos de curtiembres de San Benito (Bogotá). Facultad de Ing. Ambiental – Universidad Santo Tomás. 60 p.
- Ravello, M. (2017). Evaluación técnica-económica al recuperar y reutilizar el Cr en efluentes de Curtiembre Rebaza, minimizando el impacto ambiental negativo. Posgrado en Ingeniería Química – Universidad Nacional del Trujillo. 69 p.

Páginas de Internet.

1. <http://www.bvsde.ops-oms.org/cdrom-repi86/fulltexts/eswww/fulltext/gtz/infomini/minimiza.html>
2. <http://www.cepis.org.pe/cdrom-repi86/fulltexts/eswww/fulltext/gtz/infomini/minimiz1.html>
3. <http://www.bvsde.ops-oms.org/eswww/fulltext/repind60/pic/pic.html>
4. <http://www.cepis.ops-oms.org/cdrom-repi86/fulltexts/eswww/fulltext/gtz/infomini/minimiza.html#minicap02>
5. <http://www.cpts.org/prodlimp/guias/curtiembres.htm>

APENDICES

A1. CONTENIDO DE ÓXIDO DE CROMO III EN EL BAÑO RESIDUAL DEL CURITDO

Se toman 10 ml con una pipeta graduada se transfiere a un Erlenmeyer de 250 ml, se adicionan 10 ml de ácido perclórico al 72%; luego se calentó hasta ebullición y la solución toma un color naranja. Se deja enfriar y se completa el volumen hasta 150 ml con agua destilada. Luego se calienta a ebullición durante 10 min aproximadamente.

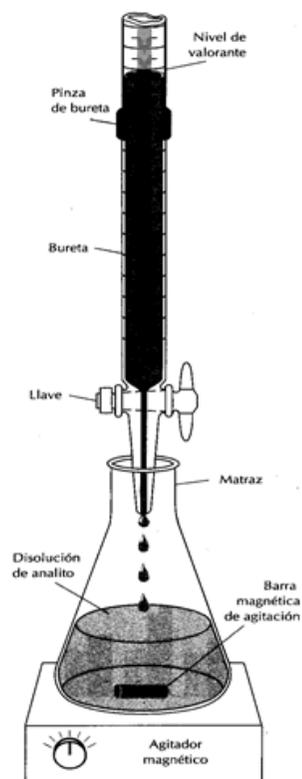
Adicionar 10 ml de yoduro de potasio 10%, titular con tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 N), un poco antes del punto final (color amarillo verdoso) agregar 1ml de almidón hasta cambio de color a azul claro.

$$\% \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{Volumen de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * B * E$$

A = Mililitros gastados de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

B = Normalidad del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

E = Miliequivalentes = 0.02534



A2. ESPECIFICACIONES NTC 2216 CUERO DE GANADO BOVINO PARA
LA FABRICACION DE CALZADO

ARTICULO	TRACCION MPa especificación	DESGARRE (N) especificación	RUPTURA DE FLOR especificación
<i>NUBUCK 16/18</i>	18	80	7
CAPELLADA 18/20	20	110	7
NAPA 14/16	16	70	7