UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO COMPARATIVO DEL AGOTAMIENTO DE CROMO EN EL AGUA RESIDUAL DE UN PROCESO DE CURTICION AL CROMO CONVENCIONAL UTILIZANDO DE UN TAMBOR ROTATORIO TRADICIONAL "BOMBO" Y UN TAMBOR ROTATORIO ECOLÓGICO

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

TESIS

PRESENTADA A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

JUAN RIGOBERTO ZÚÑIGA MORALES

AL CONFERIRLE EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, JUNIO DE 1,997

08
T(3953)
C.4

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con lo establecido por la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de tesis titulado:

ESTUDIO COMPARATIVO DEL AGOTAMIENTO DE CROMO EN EL AGUA RESIDUAL DE UN PROCESO DE CURTICIÓN AL CROMO CONVENCIONAL UTILIZANDO UN TAMBOR ROTATORIO TRADICIONAL "BOMBO" Y UN TAMBOR ROTATORIO ECOLÓGICO

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química con fecha 3 de julio de 1,996.

Juan Rigoberto Zúñiga Morales

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

FACULTAD DE INGENIERÍA

MIEMBROS DE LA JUNTA DIRECTIVA

Decano:	Ing. Herbert René Miranda Barrios
Vocal 1º.:	Ing. Miguel Ángel Sánchez Guerra
Vocal 2º.:	Ing. Jack Douglas Ibarra Solórzano
Vocal 3º.:	Ing. Juan Adolfo Echeverría Méndez
Vocal 4o.:	Br. Víctor Rafael Lobos Aldana
Vocal 5º.:	Br. Wagner Gustavo López Cáceres
Secretario:	Ing. Gilda Marina Castellanos de Illescas

TRIBUNAL QUE PRÁCTICO EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

Decano:	Ing. Julio Ismael González Podszueck
Examinador:	Ing. Julio Chávez Montúfar
Examinador:	Dr. Rodolfo Francisco Espinoza Smith
Examinador:	Ing. José Manuel Tay Oroxón
Secretario:	Ing. Francisco Javier González López

PEREZ DUARTE Y ASOCIADOS
INGENIERIA QUIMICA, AMBIENTAL Y PLANIFICACION ENERGETICA
ASESORIA Y CONSULTORIA PROFESIONAL
1 CALLE 5 - 26 ZONA 10 MIXCO LOMAS DE SAN JACINTO
TELEFONO 9506383 - 9535393 GUATEMALA

Guatemala, 6 de mayo de 1,997.

Ing. Julio Chávez
Director de la Escuela de Ingeniría Química
Facultad de Ingeniería
USAC
Presente.

Estimado Ing. Chávez:

Hago de su conocimiento que habiendo revisado el trabajo de tesis del estudiante: Juan Rigobero Zuñiga Morales denominado **"ESTUDIO COMPARATIVO DEL AGOTAMIENTO DE CROMO EN EL AGUA RESIDUAL DE UN PROCESO DE CURTICION AL CROMO CONVENCIONAL UTILIZANDO UN TAMBOR ROTATORIO TRADICIONAL -BOMBO- Y UN TAMBOR ROTATORIO ECOLOGICO"**, y de lo cual dejo constancia de mi aprobación al mismo, para proceder a la autorización del respectivo trabajo de investigación.

Sin otro motivo en particular, me suscribo de usted.

Atentamente,

Ing. Q. Edy Haroldo Pérez Orozco
ASESOR
Colegiado No. 490

Edy Haroldo Pérez Orozco
INGENIERO QUIMICO
COLEGIADO 490

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DE GUATEMALA

FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería Mecánica Industrial, Ingeniería Química, Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica y Regional de Post-grado de Ingeniería Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

Guatemala, 15 de mayo de 1,997.

Ingeniero
Julio Chávez Montúfar
Director Escuela Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Presente.

Estimado Ingeniero Chávez.

Por medio de la presente hago de su conocimiento, que he revisado el Informe Fina de Tesis titulado: **ESTUDIO COMPARATIVO DEL AGOTAMIENTO DE CROMO EN EL AGUA RESIDUAL DE UN PROCESO DE CURTICION AL CROMO CONVENCIONAL UTILIZANDO UN TAMBOR ROTATORIO TRADICIONAL "BOMBO" Y UN TAMBOR ROTATORIO ECOLOGICO** del estudiante **Juan Rigoberto Zuñiga Morales**, de la cual dejo constancia de mi aprobación, para proceder a la autorización del respectivo trabajo.

Sin otro particular me suscribo de usted.

Atentamente,

ID Y ENSEÑAD A TODOS

Ing. Rodolfo Espinosa Smith
REVISOR

RES/ga
c.c archivo

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DE GUATEMALA

FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería Mecánica Industrial, Ingeniería Química, Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica y Regional de Post-grado de Ingeniería Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Director de la Escuela de Ingeniería Química, Ing. Julio Chávez Montúfar, después de conocer el dictamen del Asesor con el Visto Bueno del Jefe de Departamento, al trabajo de tesis del estudiante **Juan Rigoberto Zuñiga Morales**, tutulado: **ESTUDIO COMPARATIVO DEL AGOTAMIENTO DE CROMO EN EL AGUA RESIDUAL DE UN PROCESO DE CURTICION AL CROMO CONVENCIONAL UTILIZANDO DE UN TAMBOR ROTATORIO TRADICIONAL "BOMBO" Y UN TAMBOR ROTATORIO ECOLOGICO**, procede a la autorización del mismo.

Ing. Julio Chávez Montúfar
DIRECTOR
ESCUELA INGENIERIA QUIMICA

FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECTOR
ESCUELA
INGENIERIA QUIMICA
U. S. A. C.

Guatemala, 27 de mayo de 1,997.

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DE GUATEMALA

FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería Mecánica Industrial, Ingeniería Química, Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica y Regional de Post-grado de Ingeniería Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Decano de la Facultad de Ingeniería, luego de conocer la autorización por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de tesis titulado: **ESTUDIO COMPARATIVO DEL AGOTAMIENTO DE CROMO EN EL AGUA RESIDUAL DE UN PROCESO DE CURTICION AL CROMO CONVENCIONAL UTILIZANDO DE UN TAMBOR ROTATORIO TRADICIONAL "BOMBO" Y UN TRAMBOR ROTATORIO ECOLOGICO** del estudiante **Juan Rigoberto Zuñiga Morales** procede a la autorización para la impresión de la misma.

IMPRIMASE:

Ing. Herbert René Miranda Barrios
DECANO

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DECANO
FACULTAD DE INGENIERIA
DE GUATEMALA

Guatemala, 27 de mayo de 1,997.

ACTO QUE DEDICO A:

DIOS NUESTRO SEÑOR

MIS PADRES: JUAN AURELIO ZÚÑIGA ORDOÑEZ
MARIA ELENA MORALES DE ZÚÑIGA
COMO RECONOCIMIENTO A SU AMOR,
DEDICACIÓN Y APOYO.

MIS HERMANOS: CARLOS WILFREDO, ELDER WALDEMAR,
Y MARTIN SALVADOR ZÚÑIGA MORALES.

MI ESPOSA: MILDRED ADRIANA SOCOP DE ZÚÑIGA.

MI HIJA: MILDRED MARIA ELENA ZÚÑIGA.

MIS ABUELOS:
(+) JUAN ADRIAN ZÚÑIGA
(+) VIRGINIA DESIDERIA ORDOÑEZ
(+) PABLO MARTIN MORALES
EN ESPECIAL A MI ABUELITA MARIA
CRISPINA VDA. DE MORALES.

AGRADECIMIENTO

Al Ingeniero Carlos López, por su apoyo incondicional en la elaboración de este trabajo de tésis.

Al Ingeniero Edy Haroldo Pérez, por su asesoría.

A la Empresa: Industrial Curtidora el Sol (Quetzaltenango).

A mi tia Antonia Morales.

A mis tios Felipe y Reyes Morales.

A mi tio Francisco Enrique y Esperanza Zúñiga Ordoñez

A la familia Soch Bazt, en especial a Soledad Batz.

A doña Florencia Batz.

A Jesus Consuelo Garcia Ordoñez

A la familia Garcia Ordoñez.

A la familia Morales Rodriguez.

A mis amigos:

Anibal Castro, Sergio López, Manuel Socop, Enrique Talo, Hugo Roldan, Hugo Castillo.

CONTENIDO

CAPÍTULO		PAGINA
	SUMARIO	2
	ÍNDICE DE SIGLAS	3
	GLOSARIO	4
	INTRODUCCIÓN	7
I.	OBJETIVOS	9
II.	HIPÓTESIS	10
III.	ANTECEDENTES	11
IV.	MARCO TEÓRICO	16
V.	JUSTIFICACIONES	27
VI.	RESULTADOS	28
VII.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
VIII.	CONCLUSIONES	33
IX.	RECOMENDACIONES	34
X.	REFERENCIA	35
XI.	BIBLIOGRAFÍA	36
XII.	APÉNDICE	37

SUMARIO

El presente trabajo consiste en el estudio comparativo del agotamiento de cromo en el agua residual de un proceso de curtición, con la utilización de un tambor rotatorio tradicional y un tambor rotatorio ecológico. Para ello, se analizaron las aguas residuales provenientes de cada uno de los tambores, por medio de un análisis de cromo en forma de oxido de cromo (Cr_2O_3), y utilizando el método yodométrico.

La carga del proceso utilizado es de 2,000 Kg, con un espesor de las pieles divididas de 3.2 mm. La demanda inicial de cromo utilizado es de 7%; el porcentaje está basado sobre la carga del cuero a curtir.

Para la comparación entre los dos equipos de curtición, se realizaron gráficas de control tanto para el tambor rotatorio tradicional, como para el tambor rotatorio ecológico, así como la inferencia estadística en pruebas y observaciones pareadas para comprobar la hipótesis. Se realizó el historial de calidad para el tambor rotatorio ecológico.

Los resultados demostraron que el tambor rotatorio tradicional emite aproximadamente 2.4 veces más curtiente cromo que el tambor rotatorio ecológico; los límites de confianza son 4.03 ± 1.68 g/l de Cr_2O_3.

INDICE DE SIGLAS

COGUANOR = Comisión Guatemalteca de Normas

Li = Límite Inferior

LS = Límite Superior

TRE = Tambor Rotatorio Ecológico

TRT = Tambor Rotatorio Tradicional

GLOSARIO

ÁCIDO: es un compuesto que se disocia en agua para producir iones H^+ o iones OH^-.

ÁLCALI: es un compuesto que se disocia en agua para producir iones H+

AMBIENTE: es el conjunto de elementos naturales, y artificiales inducidos por el hombre, que son físicos, químicos o biológicos, los cuales propician la existencia, transformación y desarrollo de organismos vivos.

BASICIDAD: la basicidad de un curtiente mineral es la proporción de grupos hidroxílicos (grupos OH) en la molécula, referida a valencias del cromo, del aluminio o de otras sales curtientes minerales formadoras de complejos.

CARNAZA: es la capa del lado de la carne dividida de la piel por medios mecánicos.

CONCENTRACIÓN: es la cantidad de una sustancia en una masa o volumen específico de un ambiente o un material biológico.

CONTAMINACIÓN: es cualquier contaminación en el aire, suelo o alimentos, causada por sustancias que sean tóxicas o pueden tener efectos adversos en la salud del hombre, la flora y la fauna, o que sean molestas, aunque no necesariamente dañinas a la salud.

CORIUM: es la dermis de la piel.

DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO): es la demanda de oxígeno que es necesario para oxidar por vía química (con dicromato de potasio) materias orgánicas, hasta dióxido de carbono y agua.

ECOLOGÍA: es la rama de las ciencias biológicas que comprende el estudio de las relaciones de los diversos organismos entre sí y su ambiente.

FILTRACIÓN: técnica de separación de una fase sólida y otra líquida.

HIDROLISIS: reacción de una sustancia (átomo, molécula o ión) con los iones del agua (H^+, H^- o ambos) para formar dos productos sin que tenga lugar ninguna transferencia de electrones.

pH: se define como el logaritmo negativo de la concentración de hidrógeno.

PROCESO: secuencia de actividades, cuya finalidad es la obtención de un producto terminado.

SAL: compuesto obtenido de la reacción entre un ácido y un álcali, y contiene el catión del álcali y el anión del ácido.

SAPONIFICACION: descomposición de una molécula orgánica en dos, con absorción de agua por acción de ácidos o álcalis.

SÓLIDOS SEDIMENTABLES: son una fracción del total de los sólidos en suspensión. Por su densidad y tamaño de partícula, pueden ser separados de la solución por sedimentación.

TAMBOR ROTATORIO DE CURTIDO (BOMBO): aparato en forma cilíndrica que gira sobre su eje, y es utilizado en la industria para curtido de cueros.

TITULACIÓN VOLUMÉTRICA: técnica analítica en la cual un volumen de solución estándar reacciona con otro volumen de concentración conocida, para establecer así la concentración desconocida.

WETBLUE: denominación para todas las pieles curtidas al cromo.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, todas las empresas dedicadas a la manufactura del cuero deben manejar estándares de calidad para que sus productos tengan aceptación y estar a un precio competitivo.

La calidad de un cuero es la medida en que éste satisface las exigencias y condiciones, tanto del fabricante de artículos, como del usuario. Esto depende de muchos factores, entre los cuales se citan los siguientes: materias primas empleadas, controles del proceso en cada etapa, personal especializado para la producción, e instalación de la maquinaria, así como la tecnología apropiada en el proceso.

En la actualidad, se producen en todo el mundo cueros bajo procesos estandarizados, el más usado hasta la fecha es el proceso conocido como "Curtición al cromo". Guatemala no es la excepción, pues alrededor de 30 fábricas producen aproximadamente 750,000 pieles de ganado bovino al año, bajo el sistema de curtición de cuero al cromo.

El cuero que se va curtir con el material descrito anteriormente no es capaz de agotar completamente los baños o soluciones de sulfato básico de cromo. En consecuencia, se producen aguas residuales con un alto contenido de sales de cromo, las cuales son vertidas al sistema de drenaje, y provocan una fuerte contaminación.

Es por ello que los fabricantes de cueros se ven hoy ante el problema de la eliminación de los curtientes de cromo no aprovechados o, por lo menos, saben que tendrán que ocuparse de ello. En la curtición al cromo normal, practicada hasta la fecha, queda sin aprovechar aproximadamente un tercio de los curtientes de cromo ofrecidos. Esta cantidad va a parar a las aguas residuales de las fábricas de curtidos o al lodo de decantación. Este tercio de curtiente no agotado se compone, en parte, de una cantidad contenida en el baño residual propiamente dicho, y, por otra, de una cantidad arrastrada por los cueros al cromo húmedos a los procesos siguientes, es decir, escurrido, enjuagues, recurtición y tintura.

Es por ello, que día tras día en nuestro país se descarga al medio ambiente, una gran cantidad de sales de cromo, y se tienen como vehículo las aguas residuales del proceso de curtición que representa una carga contaminante muy grande. Además, la necesidad de mantener las concentraciones apropiadas de reactivos químicos y el hecho de no agotar los productos da lugar a un alto consumo de los mismos, y que provoca un fuerte incremento en el costo de la producción.

El presente trabajo trata del "Estudio Comparativo del Agotamiento de Cromo en el Agua Residual de un Proceso de Curtición al Cromo Convencional Utilizando un Tambor Rotatorio Tradicional (Bombo) y un Tambor Rotatorio Ecológico". Esto es con el fin de lograr un mejor aprovechamiento del sulfato de cromo (III), para disminuir la contaminación provocada por cromo en las aguas residuales, ya que los compuestos de cromo producen un polvo amarillento que originan afecciones de la piel. Por otra parte, los compuestos de cromo están considerados como materias cancerígenas.

I

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

1. Evaluar el grado de reducción del contenido de cromo en forma de (Cr_2O_3) en el agua residual, de un Tambor Rotatorio Ecológico respecto a un Tambor Rotatorio tradicional, con la utilizaciòn de un método yodométrico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.1. Determinar el contenido base de cromo en el agua residual en un tambor rotatorio tradicional como referencia de estudio.

2.2. Determinar el contenido base de cromo en el agua residual en un tambor rotatorio ecológico como variación que se va a estudiar.

2.3. Elaborar el historial de calidad para el tambor rotatorio ecológico para su análisis estadístico.

II

HIPÓTESIS

Es posible comparar la reducción de contenido de cromo en forma de (Cr_2O_3) en el agua residual de un tambor rotatorio ecológico, respecto a un tambor rotatorio tradicional.

HIPÓTESIS ESTADÍSTICA

Ho : No existe diferencia significativa en la reducción de contenido de cromo en forma de (Cr_2O_3) en el agua residual de un tambor rotatorio ecológico, respecto a un tambor rotatorio tradicional.

H1 : Sí existe diferencia significativa en la reducción de contenido de cromo en forma de (Cr_2O_3) en el agua residual de un tambor rotatorio ecológico respecto a un tambor rotatorio tradicional.

III

ANTECEDENTES

I. GENERALIDADES

El origen de la curtiduría se encuentra en la etapa del hombre prehistórico, que al utilizar las pieles de los animales que cazaba inició la curtiduría; sus primeras materias primas fueron aceites y grasas necesarias para dar a las pieles fuerza y flexibilidad.

Sin embargo, la tecnología curtidora tuvo un lento avance hasta el siglo XIX cuando los hermanos Durio inventaron un método que aceleró el proceso de curtido, lo cual convierte un proceso artesanal en otro de tipo industrial.

En Francia, durante la segunda etapa del siglo XIX, se inicia el uso del cromo en la curtiduría, y hasta nuestros días constituye el sistema más usado y estandarizado en todo el mundo.

En los países como Italia, Alemania, Brasil, España, México y Argentina, en donde la industria curtidora tiene una importancia preferencial, se cuenta con centros de investigación especializados en el campo de la curtiduría.

En Centro América, Costa Rica cuenta con un centro de Tecnología del cuero en la Universidad de Costa Rica (CETEC), que se ha preocupado por el mejoramiento de la calidad del cuero. En esta forma se ha impulsado la investigación y se ha propiciado la transferencia de tecnología a través de diferentes actividades tales como: cursillos, seminarios y asesoría.

Por otra parte, en países con una reputación tan conocida, cuya tradición reside en el tratamiento del cuero, los cuales han logrado una tecnología muy avanzada en esta ciencia; existen revistas especializadas: AQEIC (Boletín Técnico de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero), Das Leder (Publicación de la Universidad Técnica de Darmstadt, Alemania), Ingeniería y Ciencia Química (Revista del Colegio Federado de Químicos e Ingenieros Químicos de Costa Rica), la Revista de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Costa Rica. (Ref. 3).

Biblioteca Central

Específicamente en Guatemala, el Instituto Centroamericano de Investigación y Tecnología Industrial (ICAITI), cuenta con un laboratorio para curtiduría, el cual tiene los elementos fundamentales para poder realizar estudios y experimentación sobre curtido de pieles al cromo.

En las tenerías, el cromo (III) es hoy en día el curtiente más importante e inseparable de la práctica, y que hasta ahora no ha sido superado en sus propiedades. Teniendo en cuenta la distribución del cromo en el transcurso de la fabricación del curtido, hay que poner atención principalmente a los baños residuales de su curtición. Dado que una parte no desdeñable del cromo se puede arrastrar por el lavado de las pieles curtidas al cromo (wetblue), los baños residuales de estos procesos también deben incluirse en el balance del cromo. En consecuencia, no han faltado hasta hoy propuestas orientadas a eliminar casi completamente los curtientes de cromo, que no son aprovechados en el proceso. Ahora bien, ¿qué propuestas concretas se han dado en estos últimos años?

La mayoría de curtidoras, siguen dos derroteros: a) se propone reacondicionar por separado los baños residuales de la curtición al cromo, con objeto de reutilizarlos (esto se denomina "reciclaje"); b) se recomienda efectuar un agotamiento casi completo de los curtientes de cromo contenidos en los jugos curtientes. Como quiera que sea, el argumento fundamental que determina todos los razonamientos del fabricante de cueros es conservar la calidad constante de éstos, la cual no debe ser influida por los cambios que se verifiquen en su proceso de curtición. (Ref. 4).

II. LA LEGISLACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE HOY Y EN EL FUTURO.

En la mayoría de los países productores de curtidos más significativos, los legisladores han establecido valores límite para el vertido de aguas residuales en canales públicos y a las aguas naturales. A <groso modo> los valores son muy parecidos. Las mediciones se han puesto, de tal forma, que al no cumplirlas, no afecta el medio ambiente. Se ven diferencias en cómo las autoridades de cada país vigilan la aplicación de los valores límite de emisión, que puede traer consigo ventajas debido al emplazamiento de la empresa, o por las distorsiones de la competencia.

En vista de la frecuencia y descubrimiento de los escándalos del medio ambiente y residuos líquidos y sólidos, así como los alarmantes reportes sobre el estado de nuestras aguas naturales, hay que contar con un aumento de vigilancia por parte de las autoridades. Los valores límite, como tales, no deberían aumentarse más que en casos excepcionales. Para evitar un futuro colapso de nuestro ecosistema mundial, es necesaria la colaboración de todos los implicados:

1. El curtidor mediante la actuación responsable, con la utilización de productos y procedimientos ecológicamente limpios.

2. La industria química de productos auxiliares que desarrolla, y ofrece productos y procedimientos para la descarga de los residuos de las aguas residuales.

3. La industria de procedimientos Técnicos - desarrollando y ofreciendo procedimientos que purifican las aguas residuales para ayudar a aprovechar los residuos.

4. Los usuarios y los legisladores con cuyo comportamiento fomentan la difusión de productos y procedimientos ecológicos.

El objetivo de tales esfuerzos debería ser: encontrar soluciones a los problemas que se ajustan a un concepto homogéneo de eliminación de residuos en la industria de curtidos y no solamente traspasar los problemas de uno a otro. (Ref. 5).

III. LA LEGISLACIÓN PARA LA INDUSTRIA DEL CURTIDO A NIVEL NACIONAL

El reglamento de Requisitos mínimos y sus límites máximos permisibles de contaminación para la descarga de aguas servidas de CONAMA, en su capítulo VII (9):

De las aguas servidas provenientes de la industria de curtido.

Artículo 15. Para la descarga directa de las aguas servidas provenientes de la industria curtidora en cuerpos de agua receptores superficiales, subterráneos y costeros, se deberá

previamente cumplir con los requisitos mínimos y sus respectivos límites máximos permisibles de contaminación, establecidos en el cuadro siguiente:

CUADRO No. 1

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINACIÓN PARA LA DESCARGA DE LAS AGUAS SERVIDAS PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA CURTIDORA

tipo de muestra	* sólidos sedimentables mg/l.	** Valor pH	DQO mg/l.
Muestra al azar; máximo	1.0	5-8	
Muestra mezclada 2 hrs. Máximo		6-8	
Muestra mezclada 24 hrs. Máximo			

* Puede lograrse mediante una sedimentación de 2 h.
** Puede lograrse mediante la adición de sustancias químicas al tanque de sedimentación.

IV. LEGISLACIÓN GENERAL DE CONTAMINACIÓN QUE GUARDA RELACIÓN CON LA INDUSTRIA CURTIDORA

Consideraciones legales sobre el recurso hídrico:
Constitución Política de la República de Guatemala:
Sección séptima. (20)
Salud, seguridad y asistencia social.

Artículo 97. "Medio ambiente y equilibrio ecológico. El Estado, las Municipalidades y los habitantes del territorio nacional están obligados a propiciar el desarrollo social, económico y tecnológico que prevenga la contaminación del ambiente y mantenga el equilibrio ecológico. Se dictarán todas las normas necesarias para garantizar que la utilización y el aprovechamiento de la fauna, flora, tierra y agua, se realicen racionalmente, evitando su depredación".

Sección décima.
Régimen Económico y Social.

Artículo 119. "Que son obligaciones del Estado:
Literal c) Adoptar las medidas que fuesen necesarias para la conservación , desarrollo y aprovechamiento de los recursos naturales en forma eficiente".

Artículo 121. "Bienes del Estado. Son bienes del estado: literal b) Las aguas de la zona marítima que ciñe las costas de su territorio, los lagos, ríos navegables y sus riberas, los ríos, vertientes y arroyos que sirven de límite internacional de la República, las caídas y nacimientos de agua de aprovechamiento hidroeléctrico, las aguas subterráneas y otras que sean susceptibles de regulación por la Ley y las aguas no aprovechadas por particulares en la extensión y término que fije la Ley".

Artículo 127. "Régimen de aguas. Todas las aguas son de dominio público, inalienables e imprescriptibles. Su aprovechamiento, uso y goce, se otorgarán en la forma establecida por la ley, de acuerdo con el interés social. Una ley específica regulará esta materia".

Artículo 128. "El aprovechamiento de las aguas, de los lagos y de los ríos para fines agrícolas, agropecuarios, turísticos o de cualquier otra naturaleza, que contribuya al desarrollo de la economía nacional, está al servicio de la comunidad y no de persona particular alguna".

Código Municipal. Capítulo IV.

Alcalde

Artículo 61. "El alcalde tiene las siguientes atribuciones: literal k) Hacer y mantener al día el inventario de las fuentes y caudales del agua de su jurisdicción y adoptar las medidas necesarias para la conservación, abundamiento y limpieza, cuidando que las fuentes que provean al vecindario, estén protegidas; que las vertientes estén rodeadas de árboles y que los acueductos, caños y alcantarillas, se conserven en buen estado".

IV

MARCO TEÓRICO

I. SISTEMAS DE CURTICIÓN

Desde la antigüedad, las pieles han sido utilizadas para varias funciones, que sin un tratamiento adecuado después de su desuello, las pieles tienen una vida breve. Con el pasar de los años, se han afinado varias técnicas para estabilizar la piel mediante tratamientos con substancias que se fijan más o menos irreversiblemente al colágeno, que evitan que se pudra. Hoy día los productos más utilizados para la curtición son:

- Extractos vegetales (Taninos).
- Sales minerales (Cromo, Aluminio).
- Aldeidos.

Aquí se mencionará principalmente la curtición al cromo, puesto que el trabajo trata del "Estudio comparativo del agotamiento de cromo en el agua residual de un proceso de curtición al cromo convencional con la utilización de un tambor rotatorio tradicional -Bombo- y un tambor rotatorio ecológico". También hay una breve explicación sobre las curticiones con extractos vegetales, con sales de aluminio y con aldeidos.

A. CURTICION AL CROMO

El curtido al cromo es una combinación Físico-Química entre el colágeno (piel) y un mineral, con poder curtiente; en este caso, el cromo (Cr).

Una piel está curtida cuando presenta estas características:

- Resistencia a las altas temperaturas de encogimiento por agua en ebullición.

- Resistencia del colágeno curtido, a la acción en el medio húmedo por las enzimas (putrefacción).

- Estabilidad química del material durante largo almacenamiento.
- Retención de las propiedades físicas de la piel nativa.

Hoy día, el curtido al cromo es el sistema de curtido más usado y también en el mayor tipo de pieles transformadas en cuero, porque ofrece una gran cantidad de cualidades y características muy superiores a otros sistemas o tipos de curtición.

Las pieles curtidas al cromo presenta una flor más fina, un tejido fibroso más cerrado, un tacto esponjoso característico y sus propiedades físico-químicas son más fuertes y más estables; ofrece gran suavidad, elasticidad y resistencia al desgarre, pues el proceso de curtido es más rápido, simple, y en conjunto, ofrece un mejor control.

1. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CURTICION AL CROMO

Al comentar las causas que influyen en el resultado final de una curtición al cromo, se da una lista muy amplia, pues el resultado final empieza a depender desde las primeras labores, es decir, desde la conservación, hasta las demás operaciones (pelambre-rendido, etc.) que preceden a la curtición. Cada una de estas fases dejan una huella, por así decirlo, que se reflejan al final.

Según GUSTAVSON (Ref. 3), la influencia del apelambrado y rendido puso de relieve que un pelambre prolongado, da lugar a un aumento de absorción de cromo, y el rendido no excesivo no influye en forma decisiva en la absorción de cromo.

Un piquelado, con la debida cantidad de sal (NaCl), influye en el buen reparto del cromo en las distintas capas de la piel. Si tiene poca sal, quedará exceso de cromo en las capas de flor y carne.

El curtido al cromo de un baño se realiza como el curtido al vegetal, en un ambiente ácido, pero se diferencia básicamente de ella. El curtido al cromo inicia en un baño de piquelado, generalmente a un pH ante todo bajo (2.2-3.5), y termina a un pH más elevado (3.6-4.3). Se ha visto que el curtido al vegetal procede de un pH inicial de (5-6), hasta un pH final de (3-4).

En el curtido, tiene una gran importancia la basicidad, pues la cantidad de cromo que puede fijarse, está enteramente gobernada por la basicidad total del sistema de curtir. Si la basicidad es muy baja, la piel puede fijar menos cromo que una de mayor basicidad; por eso, se agrega un álcali al final del proceso de curtido, para incrementar la basicidad total del contenido, a un valor más cercano a 66% B, para que la piel pueda fijar suficiente cromo.

Una sal de cromo sin basicidad no tiene poder curtiente; su tamaño es tan pequeño que atraviesa la piel en tripa, sin fijarse en la fibra. Las sales de cromo de 33% B, que son las más usadas, sí tienen poder curtiente y también un tamaño molecular mayor.

Dentro de los factores que influyen en el curtido debemos de considerar:

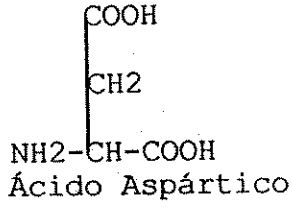
- La concentración del licor curtiente.
- La adición de sales neutras.
- Los enmascarantes.
- La temperatura.
- El tiempo de proceso de curtido.

Todos estos factores, entre otros, son los que controlan la toma de cromo por las pieles, las cuales decidirán las propiedades y características finales del cuero.

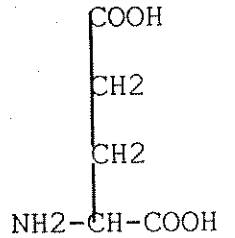
Se puede decir que el cromo se deposita en sobre y alrededor de las fibras y fibrillas de la piel.

2. LA REACCIÓN CURTIENTE

Tiene lugar en las cadenas laterales de ácido glutámico y ácido aspártico del colágeno. Son los grupos β y γ-carboxílicos del colágeno.

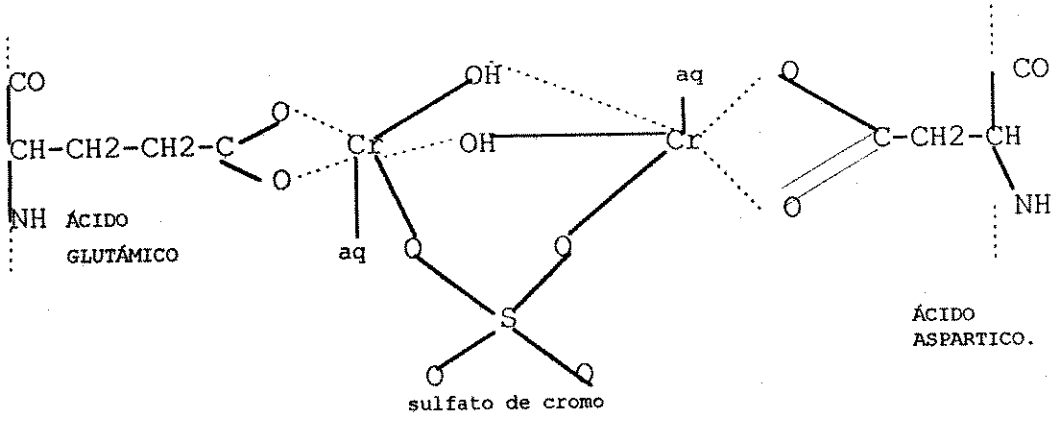


Ácido Aspártico



Ácido Glutámico

Tal como actualmente es conocido a partir de la secuencia de aminoácidos del colágeno, estos grupos carboxílicos laterales están ordenados en forma de acumulaciones a lo largo de la molécula o cadena molecular del colágeno en determinados puntos. se habla de "cúmulos" o de "racimos cargados".



(aq= aquoso).

La reacción de los grupos carboxílicos del ácido glutámico y del ácido aspártico con el complejo de cromo es extraordinariamente estable. La resistencia de la unión es lo que confiere al cuero al cromo su resistencia en agua hirviente.

3. PROCESOS A QUE SE SOMETE EL CUERO PARA LA CURTICION AL CROMO

3.1. REMOJO

Reverdece o rehumecta las pieles a su estado de hinchazón natural; quitar mugre, proteínas solubles y agentes de preservación (ejem. sal). Esto se puede hacer en pilas, paletos o tambores, y éste debe ser lo más rápido posible para evitar acción bacteriana, porque se podrían tener pérdidas de sustancia piel.

3.2. APELAMBRADO

Tiene las siguientes finalidades: la eliminación del pelo, la saponificación parcial de las grasas y la apertura de las fibras del cuero para la curtición. Los productos químicos utilizados son: sulfuro de sodio (Na2S), carbonato de sodio (NaCO3) y cal $Ca(OH)_2$.

3.3. DESCARNADO

Es una operación mecánica que consiste en eliminar de la piel la capa de la endodermis, que es la que se encuentra adherida a ella. Esta operación se realiza ya sea a mano, o con la máquina de descarnar.

3.4. DIVIDIDO

Es una operación mecánica que consiste en separar mediante una máquina y por el espesor del corium, la zona papilar o flor de la zona reticular o carnaza. El espesor al que se debe dividir depende del tipo de cuero que se desee obtener.

3.5. DESENCALADO

Eliminación de la cal incorporada mecánicamente, absorbida capilarmente y combinada químicamente durante el pelambre por transformación de sales fácilmente solubles.

3.6. RENDIDO

El fin del rendido es para dar un mayor aflojamiento y peptización de la estructura fibrosa de la piel, con la eliminación del hinchamiento alcalino por la acción de enzimas de acción específica.

3.7. PIQUELADO

La finalidad del piquelado es la acidulación de las pieles a un pH determinado antes de la curtición al cromo. Se consigue con esto una disminución de la fijación de el curtiente; en este caso el cromo. Otra finalidad es completar el desencalado.

3.8. CURTIDO

En el proceso de curtido, es donde se agrega el cromo como agente conservador del cuero; la cantidad utilizada de cromo varía de acuerdo con el tipo de piel que se desea obtener. (ver curtición al cromo).

3.9. BASIFICACION

El proceso de basificación se lleva acabo, luego de que el cromo ha penetrado en el cuero y tiene por objeto la fijación del mismo; se realiza con álcalis (carbonatos y bicarbonatos) disueltos en agua, los cuales se agregan lentamente para evitar el peligro de una precipitación de sales de cromo que originarían manchas en la superficie del cuero.

B. CURTICIÓN VEGETAL

Es probablemente la técnica de curtición más antigua. Con el pasar de los años, se han afinado los diferentes procesos de curtido y se han desarrollado extractos con un poder curtiente elevado.

El proceso de curtición se realiza con extractos vegetales (Taninos), que son substancias heterogéneas con la capacidad de convertir la piel cruda en cuero. Prácticamente todos los vegetales lo contienen, normalmente en pequeñas cantidades, y algunas maderas, frutas y hojas son particularmente ricas en él, y por lo tanto aptas para ser explotadas como materia prima de extractos curtientes. Entre los taninos más utilizados se encuentran: Tanino de castaño, de gala, el mirabolano, el divi divi, el quebracho, la mimosa, el gambier, el mangle y otros.

C. CURTICIÓN CON ALUMINIO

La curtición que emplea sales de aluminio es seguramente más antigua que la curtición con cromo, aunque actualmente ha perdido importancia, y es utilizada principalmente para pieles con pelo y guanteria. Las pieles curtidas con aluminio son de color blanco, buena llenura pero poco resistentes a los lavados y con baja estabilidad térmica.

Las dos sales más comúnmente utilizadas son el alumbre (sulfato doble de aluminio y potasio) y el sulfato de aluminio; estos dos productos contienen respectivamente el 10% y el 15% de óxido de aluminio (Al_2O_3); ambos desarrollan una fuerte acidez al disolverlos en agua.

D. CURTICIÓN CON ALDEIDOS

Los aldeidos se combinan con los grupos amínicos no ionizados del colágeno y a pHs más altos se fijan mediante reacciones de condensación para formar agregados más grandes que permiten enlaces transversales con las cadenas del colágeno. Una curtición con sólo aldeidos da pieles ligeras, esponjosas y suaves.

Los aldeidos más utilizados en la curtiembre son el formaldehído ($CH_2=O$) y el glutaraldehido ($CHO-CH_2-CH_2-CHO$).

II. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE PROCESO.

5.1. TAMBOR ROTATORIO "BOMBO":

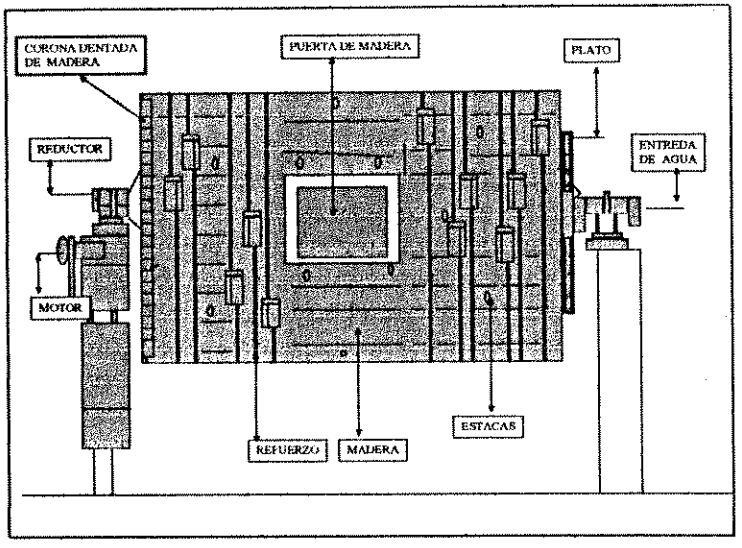
Es el equipo propio de una tenería utilizado para curtir cuero principalmente, y se utiliza en otras etapas del proceso como pelambre, rendido, piquelado, teñido, engrase y bataneo.

El tambor es un recipiente cilíndrico, en la mayoría de los casos de madera. Su diseño estuvo fundado en los barriles de roble, utilizados por las fábricas de vinos. En la actualidad, los bombos son fabricados en serie por fábricas especializadas; y algunas de ellas pueden automatizar el proceso de curtido a través de un software.

5.2. TAMBOR ROTATORIO TRADICIONAL:

Construido por artesanos carpinteros, utilizando madera como chichique, albaricoca, pino y ciprés. Son cilíndricos o barriles de madera que en uno de sus lados lleva una corona dentada (cremallera o engrane), que la hace girar sobre su eje, y en su interior lleva estacas (aspas) para que los cueros tengan suficiente acción mecánica. (Gráfica 1)

GRAFICA No.1



TAMBOR ROTATORIO TRADICIONAL

5.3. TAMBOR ROTATORIO ECOLÓGICO (GRÁFICA 2):

Estos tambores están construidos de manera que ofrecen las mejores características de elevada resistencia mecánica, duración e higroscopicidad favorable. Los espesores de las maderas han sido estudiados y perfeccionados de acuerdo con las diferentes capacidades de carga de las estructuras (1). El barnizado exterior se efectúa con resinas especiales, cuya estructura molecular les permite resistir los ácidos corrosivos usados en el proceso de curtición. Las coronas están fundidas en fundiciones especiales o en acero, y los dientes son obtenidos mediante fresado, para garantizar precisión (8). Las puertas están construidas en acero inox. AISI 304 (Norma ASTM) para resistir a cualquier agente corrosivo (9). Los reductores de velocidad (5) permiten elevadas prestaciones gracias a la optimización de la geometría de los engranes, a la rigidez de la armadura, a la selección de los materiales, y están predispuestos para un freno muy confiable de tipo neumático, mientras que los piñones están realizados en aleaciones especiales de bronce (7).

El tambor está diseñado para obtener una mejor penetración de los curtientes, puesto que esta operación del proceso de curtición se lleva acabo en forma dinámica en los tambores, y se requiere de gran acciòn mecánica para lograr que los curtientes atraviesen la piel.

Específicamente los factores que más afectan la penetración de los curtientes en la piel son: volumen del baño, acción mecánica, temperatura, tiempo y naturaleza de los curtientes.

5.3.1. VOLUMEN DEL BAÑO:

El volumen del baño en la curtición es aproximadamente de 100 % (porcentaje basado en el peso del cuero dividido), por lo tanto, para mover el tambor, se requiere de esfuerzo físico y debe de tomarse en cuenta en el diseño y fabricación del tambor, especialmente en el motor (6) y reductor (5).

5.3.2. ACCIÓN MECÁNICA:

Una vez que los curtientes han sido agregados al baño, se inicia una acción mecánica por medio de la rotación del tambor, ya que la acción mecánica es importante para la penetración de los curtientes, y necesita tener una velocidad adecuada; el tambor ecológico está diseñado para tener una velocidad conveniente de 12 rpm (5), para lograr una buena penetración en el proceso (Ref. 2). Por otra parte, en el interior del tambor existen además gradillas y aspas (tacos) capaces de movilizar las pieles para que éstas tengan una buena caída al rotar el tambor (3).

5.3.3. TEMPERATURA:

En general las curticiones al cromo empiezan a temperatura ambiente para terminar a 40-45°C. El aumento de la temperatura es debido a la fricción entre piel/piel y piel/tambor, y puede ser controlada por la acción mecánica (descrito anteriormente). El aumento de temperatura en el licor determina un aumento de las reacciones de hidrólisis, basificación y oleación. La oleación es un proceso de agregación de los complejos de cromo que aumentan la astringencia del licor. Aumentando la temperatura, aumenta la

velocidad de difusión de las moléculas, la velocidad de fijación, y disminuye la cohesión interna entre fibrillas proteínicas con aumento de la reactividad.

5.3.4. TIEMPO DE RESIDENCIA:

El tiempo necesario para realizar una curtición depende a su vez de los factores mencionados anteriormente: volumen del baño, temperatura, cantidad de pieles y acción mecánica.

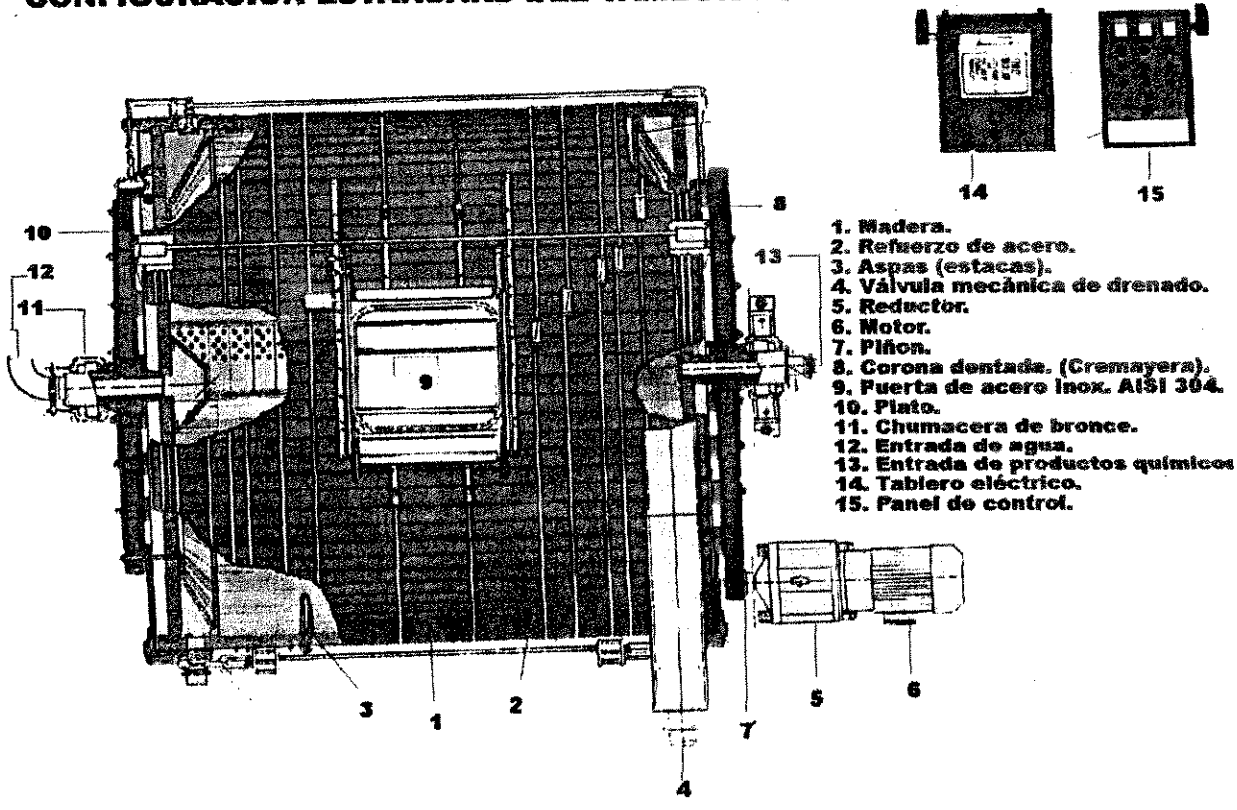
6. CRITERIOS A CONSIDERAR EN LA DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE CROMO EN EL BAÑO RESIDUAL DE CURTIDO.

6.1. Método yodométrico indirecto por la oxidación de Cr^{+3} a Cr^{+6}, que se aplica para la determinación de sustancias que oxidan el ión yoduro a yodo, que después se titula con una solución patrón de tiosulfato de sodio. Inicialmente el cromo trivalente se oxida a hexavalente, en presencia de ácido perclórico y sulfúrico, luego se lleva a cabo una reacción de óxido-reducción en la que se genera yodo libre, y finalmente el yodo libre se titula con tiosulfato de sodio.

UNIVERSIDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

GRÁFICA No. 2

CONFIGURACIÓN ESTANDARD DEL TAMBOR ROTATORIO ECOLÓGICO



1. Madera.
2. Refuerzo de acero.
3. Aspas (estacas).
4. Válvula mecánica de drenado.
5. Reductor.
6. Motor.
7. Piñon.
8. Corona dentada. (Cremayera).
9. Puerta de acero inox. AISI 304.
10. Plato.
11. Chumacera de bronce.
12. Entrada de agua.
13. Entrada de productos químicos
14. Tablero eléctrico.
15. Panel de control.

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

V

JUSTIFICACIÓN

1. Actualmente la industria de tenería descarga al ambiente gran cantidad de contaminantes de todo tipo, y es fundamental estudiar la manera de cómo controlar la descarga de éstos, en especial el cromo, para disminuir su presencia.

2. Es importante este estudio, debido a que no existe ninguna investigación en la industria curtidora de nuestro país, que involucre el agotamiento de cromo en el agua residual como medio de disminuir la contaminación en el proceso de curtición de cuero.

3. La investigación hacia nuevas áreas de estudio promueven el desarrollo tecnológico del país, y sobre todo si están encaminadas a proteger el medio ambiente.

4. Se puede obtener información importante que promueva la ampliación del tema investigado, y dar referencia a los interesados en la industria de tenería.

5. Es necesario evaluar el equipo utilizado en el proceso de curtición de cueros, para optimizar la materia prima, en especial el cromo.

VI

RESULTADOS

CUADRO No.1

Concentración de cromo (Cr_2O_3) en el agua residual de curtido, obtenida en los diferentes ensayos, para el tambor tradicional (TT) y para el tambor ecológico (TE). La carga del proceso es de 2,000 Kg. con un espesor de piel dividida de 3.2 mm, que es oferta de cromo del 7%.

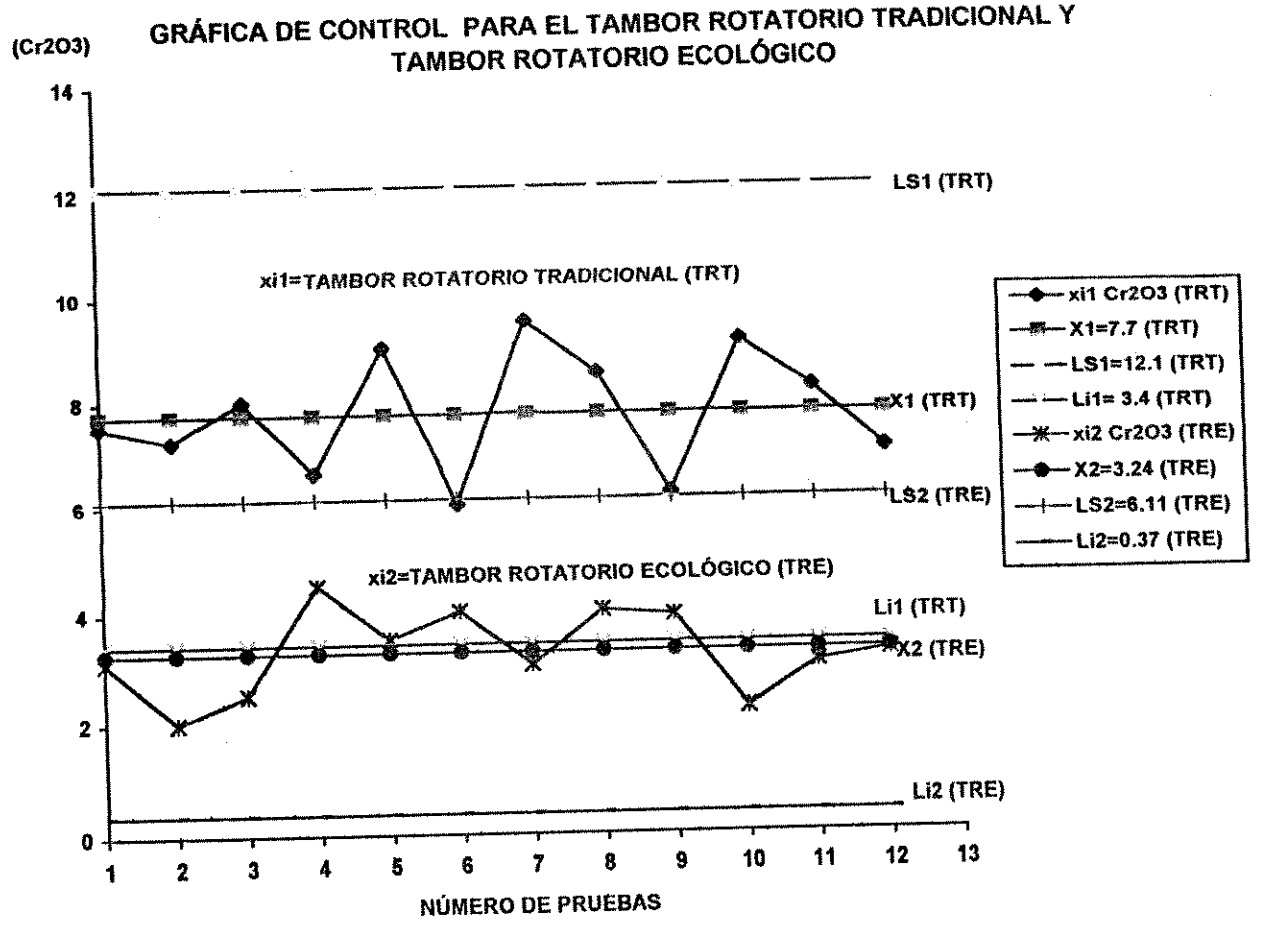
MUESTRA	PH	XI1=CR_2O_3 (TRT) (g/l)	T_1 °C	XI2=CR_2O_3 . (TRE) (g/l)	T_2 °C
1	3.7-3.9	7.5	37	3.1	42
2	3.7-3.9	7.2	37	2.0	45
3	3.7-3.9	8.0	36	2.5	41
4	3.7-3.9	6.6	38	4.5	41
5	3.7-3.9	9.0	36	3.5	42
6	3.7-3.9	6.0	38	4.0	41
7	3.7-3.9	9.5	35	3.0	42
8	3.7-3.9	8.5	36	4.0	40
9	3.7-3.9	6.2	38	3.9	40
10	3.7-3.9	9.1	36	2.2	45
11	3.7-3.9	8.2	36	3.0	42
12	3.7-3.9	7.2	37	3.2	42

- La media de la concentración de cromo obtenida a partir de los datos presentados para el tambor tradicional es de 7.33 g/l de Cr_2O_3.

- La media de la concentración de cromo obtenida a partir de los datos presentados para el tambor ecológico es de 3.24 g/l de Cr_2O_3.

GRÁFICA No. 1

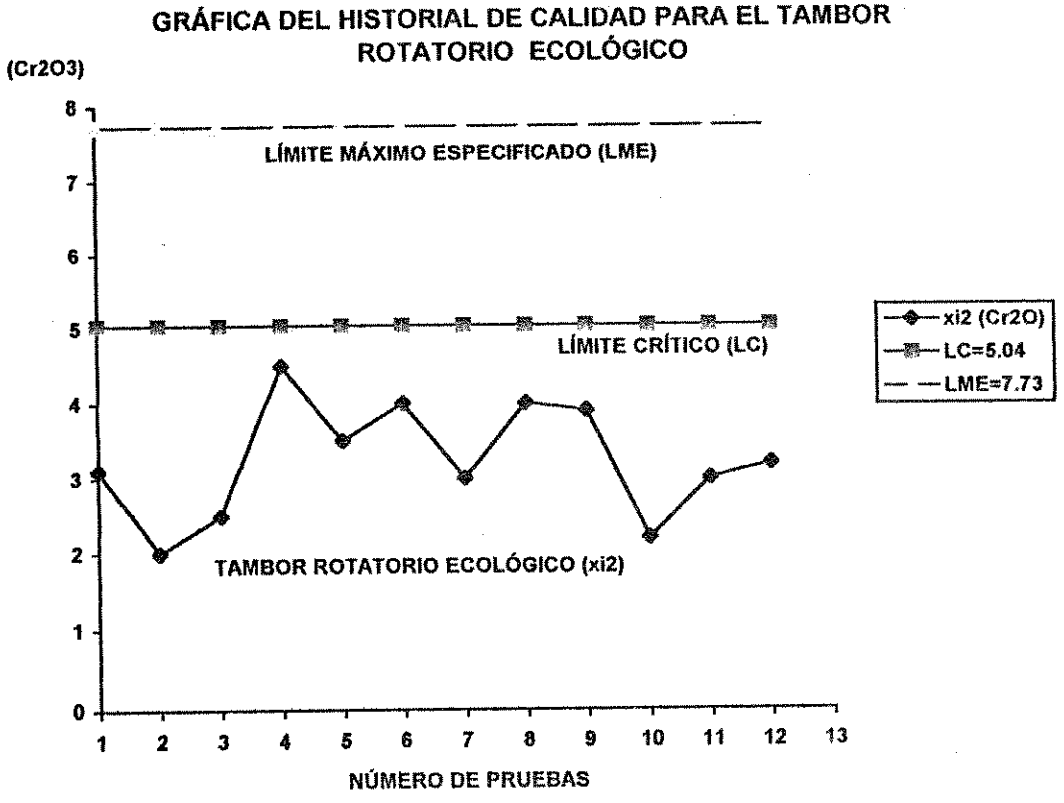
ÓXIDO DE CROMO (Cr_2O_3) VRS. NÚMERO DE PRUEBAS



- X= Media
- LS= Límite superior
- Li= Límite inferior

GRÁFICA No. 2

ÓXIDO DE CROMO (Cr_2O_3) VRS. NÚMERO DE PRUEBAS



VII

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La gráfica de control para el tambor tradicional y el tambor ecológico representa los datos obtenidos del análisis de óxido de cromo en gramos por litro (Cr_2O_3), en el agua residual de proceso de curtición (GRAFICA 1). La gráfica de control consiste en una línea central; en este caso, es la media de los datos obtenidos, y es 7.73 g/l para el tambor tradicional y 3.24 g/l para el tambor ecológico; un par de límites de control, uno de ellos está colocado por encima de la línea central (límite superior: LS) y el otro por debajo (límite inferior: LI), los cuales son para el tambor tradicional LS= 12.1, LI= 3.4 g/l y para el tambor ecológico LS= 6.11, LI= 0.37 g/l (APENDICE C)

En la curva superior, se reproducen los valores correspondientes al procedimiento de curtición al cromo convencional con la utilización del tambor tradicional. Por otra parte, la curva inferior representa los valores obtenidos bajo las mismas condiciones de proceso que emplea el tambor ecológico; estos límites se especificaron anteriormente.

Como puede observarse en la gráfica de control, el proceso está controlado tanto para el tambor tradicional, como para el tambor ecológico. El estado controlado del proceso es el estado en el cual el proceso es estable, es decir, que el promedio y la variación del proceso no cambian. En vista de que la característica de calidad que se está midiendo es la penetración del curtiente cromo en la piel, esto conlleva a una reducción en el contenido de óxido de cromo en el agua residual. Especificamente, la reducción de cromo es de 4.49 g/l de Cr_2O_3, que es la diferencia entre las medias obtenidas.

Además, los datos se sometieron al análisis estadístico para corroborar los resultados experimentales através de la inferencia estadística, y de acuerdo con las pruebas y estimaciones en observaciones pareadas (APÉNDICE C) se tiene que al nivel de significación del 5%, existe diferencia significativa en la reducción del contenido de cromo en el agua residual en un tambor ecológico respecto al del tambor tradicional, en los cuales los límites de confianza para la diferencia entre las medias son 4.03 ± 1.68 g/l de Cr_2O_3.

La gráfica 2 representa el historial de calidad para el tambor ecológico; los datos obtenidos en el análisis de óxido de cromo (Cr_2O_3) en el agua residual del proceso de curtición; para el tambor ecológico, se utilizó como referencia la media de los datos obtenidos en el agua residual del tambor tradicional de 7.73 g/l de Cr_2O_3), que es el límite máximo especificado. El límite crítico es de 5.04 g/l de Cr_2O_3, basado en el límite máximo especificado (APÉNDICE C).

En vista de que los puntos están debajo del límite crítico, el proceso está en estado controlado, entonces, al practicar la curtición con el tambor ecológico, se reduce el contenido de cromo en el agua residual respecto al tambor tradicional, por lo tanto, puede comprobarse que en la curtición al cromo convencional, con la utilización de un tambor tradicional que emite; en total, aproximadamente 2.4 veces más curtiente de cromo que en la curtición que utiliza un tambor ecológico.

VIII

CONCLUSIONES

1. Al nivel de significación del 5%, el tambor ecológico reduce el contenido de cromo en el agua residual del proceso de curtición. Los límites de confianza para la diferencia en las medias son 4.03 ± 1.68 g/l de Cr_2O_3.

2. En la curtición convencional utilizando un tambor rotatorio tradicional, se emite , en total, 2.4 veces más curtiente de cromo que en la curtición que utiliza un tambor rotatorio ecológico.

3. El tambor rotatorio ecológico es más eficiente que el tambor rotatorio tradicional, ya que aprovecha mejor el curtiente cromo, reduce así el contenido de óxido de cromo en el agua residual de proceso, y disminuye la contaminación provocada por este producto.

...DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
...BIBLIOTECA ...

IX

RECOMENDACIONES

1. Se deben utilizar tambores ecológicos en la curtición. En el diseño se debe considerar que la penetración del curtiente está en función de las siguientes variables: volumen del baño, acción mecánica, temperatura y tiempo de residencia. Esto es con el objeto de mantener las concentraciones apropiadas de reactivos químicos y aprovecharlos eficientemente, además de disminuir la concentración de éstos en el agua residual de desecho, y disminuir así la contaminación provocada.

2. Analizar periódicamente las aguas residuales de desecho, para determinar el contenido de curtiente cromo (III) en dichas aguas; dada la concentración de cromo (III) se recomienda como medio para disminuir la contaminación de este producto la "Recirculación Directa de Licores de Cromo" . Es decir, que el baño residual anterior se utilizará de nuevo, primero en el piquelado y posteriormente en el curtido. La concentración del cromo en el baño residual se obtendrá por medio de un análisis (Método yodométrico, Apéndice B), el cual servirá para completar el porcentaje de cromo en el curtido, de tal manera que estos baños se pueden estar recirculando de 10 a 15 veces, previo a los ajustes y adecuados controles.

X

REFERENCIA

1-. Smet, Guy F.K. **"Tecnología de reciclado"**, Sli, Dinámica de la curtiduría. Año 5., Núm. 52 (febrero 1995). 24 pp.

2-. Gratacós, E. **"Las Tecnologías Limpias en la Fabricación de Curtidos, Reto para la Supervivencia de la Industria Curtidora"**, Cuero, revista de la Federación mexicana de químicos y técnicos del cuero, A.C., Vol. 4., Núm 1. SPI, (enero-febrero 1995). 47 pp.

3-. **Recirculación Directa de Licores de Cromo,** Camara de la industria de curtiduría des estado de Guanajuato. SPI, (junio 1989). 12 pp.

4-. Pulles, Frans. **"La Conservación del Medio Ambiente"**, IX Encuentro Nacional Técnico de Curtiduría, Cuero, revista de la federación mexicana de químicos y técnicos del cuero, A.C, Vol. 1., Núm. 2. SPI, (nov-dic. 1992). 39 pp.

5-. Gratacos, E. Boleda J. **Tecnología Química del Cuero** España, 6ta. edición. 1988.

6-. Pac De Paz, Juan Manuel **Caracterización de los Efluentes Líquidos de los Departamentos de Pelambre y Curtido de una Industria Curtidora en Guatemala en un Proceso Tradicional y en un Proceso Modificado** (tesis: Escuela de Ingeniería Química, Univ. San Carlos de Guatemala) Guatemala: abril de 1,995. 46 pp.

7-. Valle Peralta, Edwin Horacio **Determinación de una Carga Óptima en un Bombo de Curtido de Pieles para Minimizar la Concentración de Cromo en el Baño Residual** (tesis: Escuela de Ingeniería Química, Univ. San Carlos de Guatemala) Guatemala; mayo 1994. 20 pp.

8-. Silva S.R.L. **Breve Curso de Curtiduría,** Quetzaltenango 12-16 de 1996. 108 pp. P.C.RE/LAVORI/ES/GUATEM 96.DOC.

9-. Fabenfabriken Bayer. **Compuestos de Cromo.** Alemania, SPI, 1995. 42 pp.

10-. CIATEG. **Consideraciones sobre el Cuero Curtido al Cromo.** México, Centro de Investigación y Asistencia Tecnológica. Estado de Guanajuato. Vol. 2., Núm. 4, 1980. 235pp.

XI

BLIBLIOGRAFÍA

1. ARANEO, A., **Química analítica cualitativa**, Traducido de la primera edición, Javier Arenas de la Rosa, Colombia: Editorial Mc Graw Hill, 1986.

2. AYRES, Gilbert H., **Analísis Químico Cuantitativo**, 2da. Edición, México: Editorial Harla, 1970.

3. BAYER, **Curtir, Teñir, Acabar**, Publicación Correspondiente a la 6ta. Edición alemana. SPI, SF.

4. HAWLEY, Gessner G., **Diccionario de Química y de Productos Químicos**, Barcelona: Editorial Omega, 1985.

5. KIRK, Raymo nd E. **Enciclopedia de Tecnología Química**, Edición en español. México: Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana 1961.

6. KUME, Hitoshi, **Herramientas Estadísticas Básicas para el Mejoramiento de la Calidad**, 5ª. Reimpresión, Traducción al español, Eloisa Vasco, Sli, Grupo Editorial Norma, 1996.

7. LOPEZ, P., HERNANDEZ, J., **Manual de Análisis para el Químico Curtidor**, México: Centro de Investigación y Asistencia Tecnológica del Estado de Guanajuato, 1986.

XII

APÉNDICE

APÉNDICE A

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE CURTICIÓN AL CROMO CONVENCIONAL

I. MATERIAL Y EQUIPO

A. MATERIA PRIMA:

1-. Cueros de ganado bovino nacional de la misma raza, y aproximadamente de la misma edad y el mismo sexo.

B. REACTIVOS QUÍMICOS DE PROCESO

- Hidróxido de calcio hidratada. $Ca(OH)_2.xH_2O$
- Sulfuro de Sodio Na_2S
- Carbonato de Sodio Na_2CO_3
- Sulfato de Amonio $(NH_4)_2SO_4$
- Bisulfito de Sodio $NaHSO_3$
- Enzimas pancreáticas
- Ácido Fórmico HCOOH
- Ácido Sulfúrico H_2SO_4
- Cloruro de Sodio
- Sulfato básico de cromo $Cr(OH)_x \quad SO_4$

D. EQUIPO DE PROCESO

- Un Tambor tradicional.
- Un tambor ecológico
- Un potenciómetro

II. UNIDAD EXPERIMENTAL

- Se utilizó material cuero (2000 Kg. Para cada curtición) de ganado bovino, procurando que los cueros procederan de los animales de la misma edad, raza y sexo.

- Los cueros fueron divididos en hojas y salados (se le añade sal al lado carne del cuero para evitar la proliferación de las bacterias) para su preservación.

FORMULA DE CURTIDO

Porcentajes basados sobre el peso salado-fresco.

- Lavado: los cueros fueron lavados con un 200% de agua por 30 minutos.

- Drenar

- Apelambrado: después de ser lavadas, se les cambió de baño, y se agregaron 200% de agua, 0.5% de hidróxido de calcio y 2.5% de sulfuro de sodio y rodar en el tambor por 2 horas, luego se agrega un 2% más de hidróxido de calcio, y se hizo rodar el tambor por 2 horas más; con esto casi estará removida la mayor cantidad de pelo; el tambor se para y el cuero queda en reposo durante la noche en esta solución; si el tambor tiene control automático, hay que darle movimiento durante 5 minutos cada hora.

Al día siguiente drenar y lavar brevemente.

Descarnado: al día siguiente, el tambor fue descargado iniciando nuevamente otro remojo y posterior apelambrado; los cueros descargados fueron llevados a una curtiembre donde

fueron sometidos al descarnado y posterior dividido (3.2 mm. de espesor) en máquinas especializadas.

Pesar el cuero dividido.

Porcentajes basados sobre el peso del cuero dividido:

- Desencalado: se preparó una solución con 1.5% de sulfato de amonio y 0.5% de bisulfito de sodio, y se hizo rodar el tambor por 3 horas hasta que el corte transversal del cuero se presente incoloro a la fenolftaleina.

- Rendido: después de haber comprobado que el cuero se encuentra totalmente desencalado, se le agrega 0.4% de una enzima pancreática, y se hace rodar el tambor por 30 minutos más. Luego el cuero es bien lavado.

- Piquelado: se agrega 100% de agua, 8-10% de cloruro de sodio hasta que la solución esté aproximadamente 8 grados Baume. Seguidamente se agrega lentamente por el eje del tambor 0.5% de ácido fórmico diluido en agua en una relación 1:10, y se deja rodar por una hora; luego se agrega 0.8-1% de ácido sulfúrico diluido en agua en relación 1:10, hasta que el pH del baño se encuentre al rededor de 3.00; luego se deja rodar el tambor por 3 horas más.

- Curtición: sobre el baño anterior se agrega 7% de sulfato básico de cromo, y se deja rodar por 4 horas luego se empieza a basificar agregando poco a poco 1.2% de Bicarbonato de sodio en solución acuosa 1:10, y se rueda el tambor por tres horas más.

- El cuero se encuentra entonces curtido. Y luego se analizará el agua residual del mismo.

APÉNDICE B

DESCRIPCION DEL MÉTODO YODOMETRICO PARA EL ANÁLISIS DE ÓXIDO DE CROMO (g/l. DE Cr_2O_3)

A. REACTIVOS QUÍMICOS DE LABORATORIO

- Reactivo indicador de fenolftaleina
- Reactivo indicador verde de bromocresol
- Tiras de papel indicador de Ph Liphan
- Reactivo indicador de almidón
- Ácido sulfúrico
- Ácido perclórico $HClO_3$
- Yodato de potasio KIO_3
- Tiosulfato de sodio 0.1 N
- Agua destilada.

B. METODO YODOMETRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE OXIDO DE (Cr_2O_3) EN UN LICOR RESIDUAL DE CROMO.

- Filtrar 50 cc. de licor residual y tomar 5 cc. de filtrado y depositar en un matraz erlenmayer de 50 cc.

- Adicionar 5 cc. de ácido sulfúrico concentrado y 10 cc. de ácido perclórico concentrado

- Colocar la solución preparada en una parrilla eléctrica hasta que cambie el verde a amarillo o anaranjado.

- Se enfría al medio ambiente o con agua fría.

- Una vez fría la solución, se agregan 200 cc. de agua destilada.

- Se calienta en ebullición durante diez minutos para eliminar el cloro formado.

- Se enfría a medio ambiente o con agua fría.
- Se agrega 20 cc. de solución de yoduro de potasio al 10 % en peso.
- Se deja en reposo y en la obscuridad durante diez minutos.
- Se titula con la solución valorada de Tiosulfato de Sodio 0.1 N. y se agregan dos o tres gotas del indicador almidón. Finalmente, se inicia la titulación agitando suavemente la muestra, hasta que cambie de color obscuro a un color azul claro: se debe tomar la lectura de los ml. gastados de Tiosulfato y anotarlos en el control.
- Cálculos

Gr/lts. de Cr2O3 = (Vi*Ni*0.02534*1000)/V2

Donde = Vi = cc. de Tiosulfato gastados
Ni = Normalidad de la solución del Tiosulfato
V_2 = Volumen de muestra medida = 5 ml.

- Ejemplo:
- V_1 = 14.8 cc. de Tiosulfato gastados
- N_1 = 0.1 N. (normalidad de la solución del tiosulfato.
- V_2 = 5 cc. Volumen de la muestra.
- Aplicando la ecuación:

$$g/l \text{ de } Cr_2O_3 = \frac{14.8*0.1*0.02534*1000}{5} = 7.5$$

- Los resultados se presentan en el cuadro No. 1.

CUADRO No. 1

NO. DE PRUEBAS	VI *cc*. DE TIOSULFATO (TRT)	*g/l* CR_2O_3	VI *cc*. DE TIOSULFATO (TRE)	*g/l* CR_2O_3
1	14.8	7.5	6.1	3.1
2	14.2	7.2	3.9	2.0
3	15.8	8.0	4.9	2.5
4	13.0	6.6	8.9	4.5
5	17.8	9.0	6.9	3.5
6	11.8	6.0	7.9	4.0
7	18.7	9.5	5.9	3.0
8	16.8	8.5	7.9	4.0
9	12.2	6.2	7.7	3.9
10	18.0	9.1	4.3	2.2
11	16.20	8.2	5.9	3.0
12	13.8	7.0	6.3	3.2

- TRT= Tambor rotatorio tradicional
- TRE= Tambor rotatorio ecológico.

APÉNDICE C

PROCEDIMIENTO ESTADÍSTICO PARA LA INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

1. Pruebas y estimaciones en observaciones pareadas.

1.1. Procedimiento:

1.1.1. Hipótesis, nivel de significación.

Ho : $u1 - u2 = 0$

H1 : $u1 - u2 \neq 0$ ($\alpha = 0.05$)

1.1.2. Estadística:

$D_i = X_{1i} - X_{2i}$

- Los resultados se presentan en el cuadro No. 2.

CUADRO No. 2

X_{1i}	X_{2i}	D_i	D_i^2
7.5	3.1	4.4	19.36
7.2	2.0	5.2	27.04
8.0	2.5	5.5	30.25
6.6	4.5	2.1	4.41
9.0	3.5	5.5	30.25
6.0	4.0	2.0	4.0
9.5	3.0	6.5	42.25
8.5	4.0	4.5	20.25
6.2	3.9	2.3	5.24
9.1	2.2	6.9	47.61
8.2	3.0	5.2	27.04
7.0	3.2	3.8	14.44
	Total	48.4	272.19

- D_i = Diferencia entre pares: (X_{1i}, X_{2i})

- X_{1i} Resultados del análisis de Cr_2O_3 en el agua residual para el tambor tradicional.
- X_{2i} Resultados del análisis de Cr_2O_3 en el agua residual para el tambor tradicional.

$$D = 1/n \sum D_i \qquad D = 48.2/12 = 4.03$$

- Fórmula No. 1: Desviación Estándar de la muestra.

$$s = \left[\frac{\sum D_i^2 - (\sum D_i)^2/n}{n-1} \right]^{1/2}$$

$$s = \sqrt{\frac{272.19 - \frac{2342.56}{12}}{12-1}} = 2.64$$

- Fórmula No. 2: Distribución Muestral de t.

$$to = \frac{D}{s/(n)^{1/2}}$$

$$to = \frac{4.03}{2.64 \frac{1}{\sqrt{12}}} = 5.29$$

1.1.3. Prueba t

1.1.4. Obtener el valor de t(n - 1, α) de la tabla de t.

Si to » t(n - 1, α) -------- rechazar Ho

Si to < t(n - 1, α) -------- Aceptar Ho

prueba t

t(11, 0.05) = 2.201

to = 5.29 > 2.01 = t(11, 0.05) se rechaza Ho.

1.1.5. Estimación.

$\overline{u1-u2} =$ D

$u1-u2 = D \pm t(n-1, \alpha)\,(s/\sqrt{n})$.

ESTIMACIÓN

$\overline{u1-u2} = 4.0$

$u1-u2 = 4.03 \pm 3.016 \times 2.64/(12)^{1/2}$

$u1-u2 = 4.03 \pm 2.30$

1.1.5. Conclusión.

2. RESULTADOS.

2.1. Gráfica de control.

Valor continuo - valor medio.

(Gráfica x): cuando los datos de un proceso se registran durante intervalos largos, se gráfica cada dato individualmente, y esa gráfica puede usarse como gráfica de control. La característica de calidad que se esta midiendo es la penetración del curtiente cromo en la piel.

2.2. Lista de fórmulas para líneas de control.

2.2.1. LCs = $\overline{X}$ + 2.66Rs

2.2.2. LC = $\overline{X}$

2.2.3. LCi = $\overline{X}$ - 2.66Rs

Donde:
LCs = Límite superior de control.
LC = Línea central.
LCi = Límite inferior de control.
Rs = Rango móvil de datos sucesivos.

3. CRITERIOS DE ACEPTACIÓN: (SEGUN NORMA COGUANOR 41004)

3.1. El procedimiento para establecer un historial de calidad y las gráficas de control es el siguiente:

3.1.1. Historial de calidad:(según norma COGUANOR 41004).

Los números que identifican a las muestras elementales contenidas en el subgrupo son listados en secuencia numérica y aparejados en el orden de lista, luego se calcula el intervalo (o sea, la diferencia entre los resultados de análisis del par de muestras) para cada uno de estos pares. Dichos intervalos son sumados, y la suma se divide entre el número total de intervalos para obtener el intervalo promedio r; el intervalo promedio r debe ser computado para cada propiedad física y química.

3.1.2. Límite crítico:

Se calcula en límite crítico C, para cada una de las propiedades físicas y químicas, cuyos límites se especifican en la norma de calidad, de la manera siguiente: se multiplica el intervalo promedio r por el factor de probabilidad 2.49, y da por resultado un número que por conveniencia es llamado d. Si la especificación de la propiedad física o química tiene un límite máximo, C se obtiene restando de dicho límite el valor de d; y si dicha especificación tiene un límite mínimo, C se obtiene sumando a dicho límite el valor de d.

4. Universo de muestreo.

4.1. Se harán 12 curticiones para cada bombo, para un único ciclo de prueba.

4.2. El proceso de curtición convencional para cada bombo contará con 2,000 Kg. de piel de ganado bovino, con un espesor de piel dividida de 3.2mm.

5. DETERMINACIÓN DE LIMITES PARA LA ELABORACION DE LA GRAFICA DE CONTROL Y LA GRAFICA DEL HISTORIAL DE CALIDAD.

CUADRO No. 3

MUESTR NO.	X_{1i} Cr_2O_3 (g/l)	RANGO MOVIL RS_{1i}	X_{2i}	RANGO MOVIL RS_{2i}
1	7.5	0.3	3.1	1.1
2	7.2		2.0	
3	8.0	1.4	2.5	2.0
4	6.6		4.5	
5	9.0	3.0	3.5	0.5
6	6.0		4.0	
7	9.5	1.0	3.0	1.0
8	8.5		4.0	
9	6.2	2.9	3.9	1.7
10	9.1		2.2	
11	8.2	1.2	3.0	0.2
12	7.0		3.2	
TOTAL	92.8	9.8	38.9	6.5

5.1. Tambor tradicional

Media = $\overline{X_1}$ = 92.8/12 = 7.73

$\overline{RS}$ = 9.8/6 = 1.63

LS = 7.73 + 2.66*1.63 = 12.1

Li = 7.73 - 2.66*1.63 = 3.4

5.2. Tambor ecológico

Media = $\overline{X_2}$ = 38.9/12 = 3.24

$\overline{RS}$ = 6.5/6 = 1.08

2.49$\overline{RS}$ = 1.08*2.49 = 2.69

Límite Crítico = $\overline{X_1}$ - 2.69 = 7.73 -2.69 = 5.04

LS = 3.24 + 2.66*1.08 = 6.11

Li = 3.24 - 2.66*1.08 = 0.37

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central