



# **LA EVOLUCION DE LA INDUSTRIA DE CURTIDOS, DISMINUCION DE LA CONTAMINACION, SISTEMAS DE DEPURACION, AHORRO Y RECIRCULACION DE AGUA, Y TECNOLOGIAS EMERGENTES**

CONFERENCIA PRESENTADA POR:  
MIQUEL VILA

NOVIEMBRE 2002

# LA EVOLUCION DE LA INDUSTRIA DE CURTIDOS, DISMINUCION DE LA CONTAMINACION, SISTEMAS DE DEPURACION, AHORRO Y RECIRCULACION DE AGUA, Y TECNOLOGIAS EMERGENTES

---

Por Miquel Vila

Soy un industrial curtidor de una pequeña industria de curtido al vegetal. Llevo 30 años en el oficio, y desde 1.990 soy el responsable de la Comisión de Medioambiente del Gremio de Curtidores de Igualada.

Mi interés y mi responsabilidad en temas medioambientales, me ha permitido visitar muchas plantas industriales e instalaciones de tratamiento de residuos en todo el mundo, intercambiar conocimientos con otros curtidores, y conocer la aplicación de las tecnologías limpias más eficaces que han ido apareciendo en cada momento.

En el transcurso de estos últimos 10 años he podido observar que hay una circunstancia común en todos los países con respecto a los curtidores. La industria de curtidos es considerada en todas partes como una industria sucia y contaminante. Hoy en día realmente esta fama es innecesaria, en muchos países, con la aplicación de las tecnologías limpias se ha dado un gran cambio en nuestro sector, y en una época en que las actividades de recuperación y reciclaje son bien consideradas en todas partes, creo que ha llegado el momento de dignificar nuestra actividad y, entre todos, cambiar la imagen.

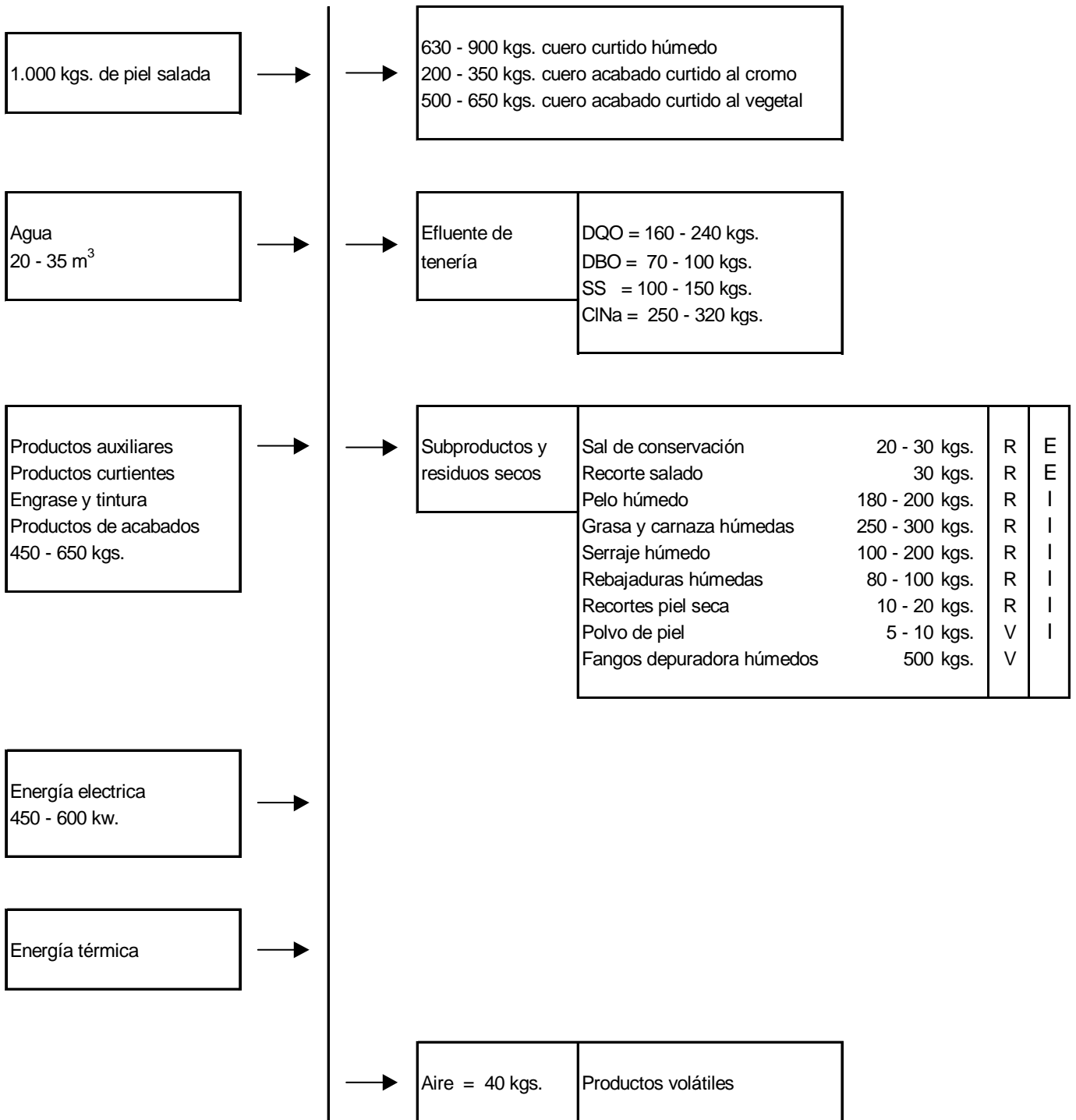
La industria de curtido es una industria de recuperación de un residuo, la piel, con la que elaboramos productos apreciados por la sociedad, cumpliendo con ello una función socioeconómica importante, si bien debemos asumir en todo momento nuestras responsabilidades en cuanto a una buena gestión de residuos y efluentes.

Para que el cambio de imagen sea eficaz, es preciso que se conozca la aplicación de las tecnologías limpias en la mayor parte de las industrias y países posibles, por lo tanto, creo muy interesante el establecer contactos como el de hoy, para intercambiar conocimientos entre industriales y administración, que permitan conocer las actuaciones ambientales del sector.

Objetivo de cualquier industria con perspectiva de futuro:

**OBTENER PRODUCTOS DE MAXIMA CALIDAD, A UN COSTE RAZONABLE, PRODUCIENDO LA MINIMA CONTAMINACION POSIBLE, CON UN MINIMO CONSUMO DE AGUA, Y RECUPERANDO Y RECICLANDO TODOS LOS PRODUCTOS POSIBLES.**

**BALANCE DEL PROCESO DE CURTICION DE PIEL BOVINA SALADA**



R - Reciclable  
V - Vertedero  
E - Evitable  
I - Inevitable

Observando el balance de la fabricación de cuero vacuno, vemos que la proporción de subproductos y aguas residuales a tratar con relación al producto acabado, es muy importante, por lo que es indispensable dar soluciones de tratamiento sencillas y a un coste razonable, a cada uno de los subproductos y efluentes, si es posible.

## **CONSIDERACIONES SOBRE LA CONTAMINACION**

Existen tres tipos de contaminación en la piel:

**EVITABLE.** Parte de sal en exceso, estiércol, tierra, parte de grasa.

**INEVITABLE:** Proviene de la misma piel, pelo, queratina disuelta, carnaza, recortes de piel, proteínas disueltas. Constituye el 60% del COD y es de naturaleza orgánica biodegradable.

**AÑADIDA:** Productos no fijados durante el proceso de curtición, en parte es evitable.

El producto menos contaminante es el que no se añade al proceso.

### **A LA VISTA DE ESTA CLASIFICACION, EL CURTIDOR DEBE:**

- Procurar adquirir pieles con el mínimo de contaminación evitable, primer paso de una buena gestión ambiental.
- Aplicar tecnologías limpias que minimicen la contaminación inevitable.
- Seleccionar productos y estudiar procesos que generen la mínima contaminación añadida.

De estas tres afirmaciones se desprende lo importante que es la formación profesional y la investigación para el sector.

En muchos casos la aplicación de las tecnologías limpias nos ha permitido, de una manera sencilla, una buena reducción de la contaminación, ahorro de agua, reciclaje de subproductos y mejora de la calidad.

## **PRINCIPALES CONTAMINANTES EN LAS AGUAS RESIDUALES**

Los principales contaminantes que encontraremos en las aguas residuales de curtidos, son:

1. Sales i conductividad producida por las mismas. Son difícilmente depurables y dificultan, cuando están en exceso, el proceso biológico de degradación de la materia orgánica y los procesos de decantación.
2. Materia orgánica soluble. Proviene de la misma piel y es la base del COD y del DBO<sub>5</sub>, es biodegradable y puede reducirse en un 99% con una buena depuración biológica.
3. Sulfuros. Eliminables por oxidación previa a la depuración.
4. Nitrógeno amoniacal o total. Proviene de la misma piel o de productos amónicos añadidos. Puede eliminarse por reacciones de nitrificación y desnitrificación durante la depuración biológica.
5. Cromo trivalente. Proviene de los curtientes no fijados, el cromo trivalente se encuentra precipitado a pH superiores a 5,5 por lo tanto lo tenemos en forma insoluble. No altera la depuración biológica pero si que su presencia en los fangos no permite su uso en la agricultura, por lo que debemos recuperarlo en lo posible y procurar fijarlo lo más posible en la piel.

## **LA APLICACIÓN DE TECNOLOGIAS LIMPIAS, REDUCCION DE LA CONTAMINACION**

### **REDUCCION DE LA CONTAMINACION POR SAL. REDUCCION EN ORIGEN**

La sal en exceso puede eliminarse en forma sólida por sacudido en un tambor de rejillas.

La principal reducción de sal la podemos lograr cambiando los procesos de conservación de la piel, principal fuente de contaminación salina

Alternativas por orden de menor contaminación:

1. Conservación en frío. Utilizado en grandes mataderos, requiere la recogida diaria en los mataderos con camiones frigoríficos. Utilizado en mataderos importantes de EEUU, Australia, Austria y Alemania, se empieza a utilizar en España.

Debe utilizarse un 3 – 4% de sal en el remojo de las pieles, para facilitar la disolución de las proteínas que solo son solubles en baños salinos.

2. Salado por salmorrado. Enfriar en balsa en matadero. (Agua y algo de hipoclorito sódico para inhibir el efecto de las bacterias), Descarnado para eliminar la grasa y reciclarla con los subproductos del matadero. Salmorrado en un baño saturado de sal durante 18 horas, el cuero toma un 20% de su peso en sal. El baño se va reciclando. Requiere buena logística e importantes instalaciones.
3. Salado clásico. Enfriar en balsa de agua con hipoclorito, si es posible descarnar, en pila de pieles intercalar 45 – 50% de sal. El 15 – 20% de la sal se pierde al escurrir la pila, el 20% queda en el cuero. Al ser lento el proceso de penetración de la sal, pues dura 4 o 5 días, hay más degradación de proteínas que en el salmorrado.

Debe preverse la limpieza de la piel, también por cuestiones sanitarias. Una piel sucia en el momento del desuello puede transmitir bacterias a la carne, pues el cuchillo del matarife primero tocará el estiércol, después el pelo, luego la piel, y finalmente llega a la carne.

Puede exigirse la limpieza de la piel a la entrada del matadero. Inglaterra tiene una norma a la que quiere dar rango de ley. Una piel sucia con estiércol y tierra es un foco de bacterias que degradan la proteína, que se solubilizará en mayor cantidad, aumentando el DQO.

La sal también aparece en el proceso en el baño de pickel, en donde se dosifica en una proporción del 6 – 8 % sobre el peso de la piel.

El baño de pickel puede recircularse, si la calidad del artículo lo permite.

También existen fórmulas de curtición sin sales en el pickel, que dan buenos resultados sobretodo en serrajes al cromo.

## **LA REDUCCION DE LA CONTAMINACION EN LAS OPERACIONES DE RIBERA**

Las temperaturas excesivamente altas degradarán más la piel y aumentará el DQO en todo el proceso.

Reducción del DQO. Pelambre con recuperación de pelo. El pelo se extrae en forma sólida por afeitado químico. Este proceso permite una disminución del DQO del baño de pelambre del orden del 40 – 50%, los sólidos suspendidos disminuyen en un 50%, y además se logra una importante reducción del sulfuro.

El pelo separado contiene un 75% de humedad, mediante un segundo prensado puede reducirse hasta un 55%. En este estado es bastante estable y puede aplicarse como abono agrícola ya que contiene un 80% de materia orgánica poco resistente, y un 12 – 14% de nitrógeno sobre seco. Es un buen abono para césped o cultivos que necesiten un aporte de nitrógeno importante. A diferencia del pelo esquilado, el pelo procedente del pelambre está parcialmente hidrolizado y es absorbido gradualmente por el suelo en 5 – 6 meses.

Reducción del  $\text{NH}_3$ . Dado que con la solubilización de las proteínas se aporta al proceso biológico una cantidad de nitrógeno superior a la que necesita el sistema como nutriente, es conveniente prescindir de las sales amónicas en el proceso de descalcado y sustituirlas por productos alternativos. Simplemente con esta práctica, reduciremos los contenidos de nitrógeno a niveles fácilmente depurables. El pelambre con recuperación de pelo también colabora de forma importante en la reducción del nitrógeno, ya que la degradación del pelo en el pelambre convencional es una fuente importante de nitrógeno amoniacal.

## **REDUCCION DE LA CONTAMINACION POR RECUPERACION DEL CROMO DE LOS BAÑOS DE CURTICION**

El cromo trivalente a pH 7 está en forma de hidróxido estable y no inhibe el proceso de depuración biológico, pero su presencia condiciona el destino final de los fangos, ya que de acuerdo con la legislación vigente en determinados países, el contenido en cromo tolerado en los fangos para uso agrícola no puede sobrepasar las 1.500 p.p.m.

Para reducir su contenido, deben separarse los baños de curtición, escurrido, lavado y neutralizado, y precipitar el cromo con hidróxido sódico. El baño decantado puede llevarse a tratamiento o bien tratarlo en la misma fábrica para volverlo a disolver y recircularlo como sal de cromo curtiente. El restante cromo que se descurre en las operaciones de recurtición, tintura y engrase, normalmente nos dará una cantidad de cromo en el fango por debajo de los límites previstos por la ley.

Aportes de cromo del orden del 6,5 – 7,5 % de sulfato comercial son normalmente suficientes para una buena curtición. Anteriormente se utilizaba el 9 – 11 %, con lo cual fácilmente un 30% del cromo aportado pasaba al baño residual.

En general, los tratamientos que benefician la calidad de la piel mejoran también los vertidos.

## **REDUCCION DE LA CONTAMINACION POR PRODUCTOS AÑADIDOS**

Los productos comerciales como sintéticos, colorantes y grasas, pueden venir cortados con sales como sulfato sódico a fin de facilitar su atomización o para rebajar el precio. La tendencia actual es a consumir productos concentrados y sin cortar.

A fin de conseguir la mínima contaminación en este apartado, el curtidor debe:

- Adquirir productos concentrados, preferiblemente líquidos.
- Seleccionar los productos de alta fijación y comprobando la recurtición, tintura y engrase.
- Controlar las condiciones de proceso para favorecer en cada fase la mayor fijación de los productos en la piel. Control del pH, temperatura, tiempo.
- Controlar que los productos no fijados sean biodegradables, o poco agresivos para el biológico o el medio receptor. Control analítico.

## **EL AHORRO DE AGUA**

Cuando aparecieron los programas de ahorro de agua los curtidores las miraron con interés, a fin de reducir el consumo de un bien bastante escaso, pero enseguida se dieron cuenta que las reducciones de volumen de los baños venían condicionadas por las condiciones más adecuadas de concentraciones, relación baño – piel, velocidad de rotación del bombo, tipo y peso de la piel, de modo que debía reflexionarse muy bien cualquier reducción para no mermar la calidad del producto.

Con todo las reducciones conseguidas fueron importantes.

Normalmente el ahorro de agua es una consecuencia de la aplicación de las tecnologías limpias.

Cualquier método o mecanismo que nos aparte del proceso materias en forma sólida, por ejemplo el pelo en el pelambre, fibras en la recurtición, tintura y engrase, nos ayudan a reducir el agua de los lavados.

Los lavados en discontinuo, costumbre prácticamente adoptada en todas las fábricas, también ayudan a un ahorro importante de agua, aparte de permitir una regularidad en el proceso.

Las lanzas de presión para el lavado de suelos o máquinas son también un elemento de ahorro con respecto a las mangueras tradicionales.

## **BUENAS PRACTICAS**

Una serie de hábitos y buenas prácticas han sido adoptadas por las empresas para reducir la contaminación. Valga a modo de ejemplo:

- Limpieza de locales. Utilizar la escoba antes que la lanza a presión o la manguera.
- Procurar tener los productos líquidos en contenedores reciclables.
- Los restos de productos que quedan en los bidones de 120 o 60 litros, es conveniente enjuagarlos con agua para incorporarlos a proceso debidamente pesados. Con esta práctica mandaremos el bidón a reciclaje sin restos y alcanzaremos los dos objetivos siguientes:
  1. Máximo aprovechamiento del producto
  2. Minimizar la contaminación de un envase reciclable
- Guardar los subproductos en recipientes adecuados al uso posterior que debemos darle.

35 M<sup>3</sup> DE AGUA EN EL PROCESO

	Proceso general	Proceso general con recuperación de pelo recuperación de cromo y desulfuración	Parámetros de la emisión a caudales públicos	
<b>COD</b>	7.000 - 8.000	5.000 - 5.500	150 - 200	mgr/litro
<b>BOD<sup>5</sup></b>	4.000 - 4.500	3.000 - 3.500	30 - 100	mgr/litro
<b>NH<sup>3</sup></b>	200 - 250	< 200	5 - 30	mgr/litro
<b>S.S.</b>	3.500 - 4.000	2.500 - 3.000	30 - 150	mgr/litro
<b>pH</b>	8,5 - 9	8 - 9		
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	200 - 300	80 - 100	0,5 - 2	mgr/litro
<b>S<sup>2-</sup></b>	200 - 250	< 2	1 - 2	mgr/litro
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	1.800	1.800	1.000	mgr/litro
<b>Cl<sup>-</sup></b>	5.000 - 6.000	5.000 - 6.000	1.200 - 2.000	mgr/litro

## LA EVOLUCION TECNOLOGICA EN LA DEPURACION DE AGUAS RESIDUALES

Cuando en los años 70's empezaron a construirse depuradoras industriales en Italia, el proceso que se aplicaba era físico químico.

La dosificación de floculantes, previo ajuste del pH de la mezcla de aguas de tenería, permitía la eliminación del S.S. y de una parte importante del DQO, requería elevadas dosis de cal y floculantes ( $\text{Cl}_3\text{Fe}$  o sales de aluminio) que aumentaban la conductividad e incrementaban la cantidad de fangos.

En los años 80's se empezó a aplicar el tratamiento oxidativo de los baños de pelambre separados para transformar los sulfuros en sulfatos y evitar así el desprendimiento de sulfhídrico. Dichos tratamientos pueden realizarse a nivel de empresa o en la depuración conjunta, pero aún hoy es indispensable.

A partir de 1.985 empieza a aplicarse el procedimiento de depuración biológica directa en aguas de curtidos, con resultados sorprendentes, un buen ejemplo de ello es la planta de Montebello en Arzignano gestionada por Tecno Bio.

Esta planta recogía las aguas de diversas tenerías, que habían sido desulfuradas, y las sometía al siguiente proceso:

- Homogeneización
- Decantación primaria
- Biológico, con nitrificación y desnitrificación
- Decantación secundaria

Realmente la contaminación de las aguas de curtidos es eminentemente orgánica y biodegradable, las pieles son proteínas, queratinas, grasa, etc. la parte insoluble es la piel que curtimos (el colágeno) y la parte que se solubiliza pasa a las aguas residuales en las diferentes fases del proceso. Parte de los productos usados en la curtición son de naturaleza orgánica (curtientes, sintéticos, grasa, colorantes) también biodegradables, y el resto son sales minerales (sal de conservación, sulfuros, sal de cromo) en pequeñas cantidades, que en las condiciones de pH de la mezcla de todas las aguas de proceso y a las concentraciones resultantes permiten la vida y actividad de las bacterias, que nos permitirán una depuración biológica eficiente.

Este es el camino que han ido siguiendo todas las plantas industriales y prácticamente todas en este momento tienen como base una depuración biológica directa con tratamientos previos de desulfuración, homogeneización, y en algún caso un tratamiento terciario de afino de la DQO final y rectificación del color, debido siempre a la baja biodegradabilidad de algún colorante o producto curtiente.

De todos los contaminantes presentes en la piel y añadidos durante el proceso, solo las sales permanecen inalteradas después de los procedimientos propuestos. Las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  según el proceso pueden estar entre 4.000 – 8.000 mgr/litro y las de sulfato entre 1.000 – 2.500 mgr/l, dado que los límites de vertido en cada río dependen del uso del agua. La única solución económicamente asumible es el tratamiento conjunto de las aguas industriales y aguas urbanas, lo que por un lado nos mejorará el rendimiento de depuración, y por otro gracias a la dilución nos permitirá alcanzar los límites de vertido en cada zona.

Esta solución es la que hoy en día está funcionando en Italia y España, en concentraciones industriales.

En otros casos las aguas depuradas de industrias de curtidos pasan a otras depuradoras municipales junto con aguas urbanas, y finalmente se vierten al río.

Cuando esta dilución no es posible, la solución adoptada por alguna depuradora es el colector salino hasta el mar, siempre con aguas depuradas y con contenidos en DQO < 200.

### **IDEAS BASICAS DE TECNOLOGIAS LIMPIAS EN LA DEPURACION DE LAS AGUAS RESIDUALES DE CURTIDOS**

Los efluentes de tenería pueden tratarse en un proceso biológico directo, pero deben tenerse presente las siguientes condiciones:

Si la conductividad supera los 15.000 microsiemens, puede haber una disminución del rendimiento de depuración motivada por una menor actividad bacteriana por el efecto de las sales, por ello, es aconsejable, siempre que sea posible, diluir el agua industrial con agua urbana hasta llegar a esta concentración.

Es conveniente proceder a un tratamiento separado de los baños de pelambre para oxidar los sulfuros libres. 1 gramo de sulfuro en 1 litro de agua equivale a 1.000 p.p.m. de DQO. Un exceso de sulfuro a la entrada del tratamiento biológico perjudica a las bacterias por asfixia, ya que normalmente todo el aporte de aire se bloquea para oxidar el sulfuro, no quedando suficiente oxígeno disuelto para la respiración endógena. Por este motivo, a pesar del tratamiento por separado del agua de pelambre, es aconsejable airear la balsa de homogeneización para que en las 24 horas de retención se oxide todo lo oxidable.

El tratamiento biológico debe tener una retención de 2 – 3 días, tiempo necesario para biodegradar las moléculas orgánicas de gran tamaño como son las de los taninos o los colorantes directos.

Es importante que el nivel del agua del biológico supere los 6 metros, a fin de asegurar un buen rendimiento de transferencia de oxígeno.

En la decantación primaria de un agua homogeneizada, puede eliminarse un 80 % del sólido suspendido y un 35 – 40 % de COD por simple decantación y arrastre de partículas coloidales.

La deshidratación de los fangos puede hacerse con buenos resultados mediante centrifugas o filtros prensa, será necesaria la adición de polielectrolitos para mejorar la sequedad del fango.

## **APLICACIÓN DE LOS FANGOS DE DEPURADORA DE LA INDUSTRIA DE CURTIDOS**

El fango de curtidos puede llevar un contenido de materia orgánica del orden del 60 – 70 % sobre la materia seca y un 3 – 5 % de nitrógeno, pero muy bajo contenido de potasio.

Si se ha hecho una buena recuperación del cromo puede utilizarse como abono agrícola, debidamente ajustados previamente los nutrientes a las necesidades del cultivo al que se apliquen.

Cuando se aplican a cultivos estacionales, los fangos deben estabilizarse para poder almacenarlos hasta el momento de la aplicación. La estabilización puede lograrse por dos sistemas:

1. Mediante compostage con materia orgánica y vegetal. El fango de curtidos puede compostarse fácilmente con materia orgánica en una instalación adecuada y con el debido control.
2. Por secado térmico. El secado del fango es un tratamiento que requiere un elevado consumo de energía, y por ello solo será económicamente viable si se puede hacer simultáneamente con una instalación de cogeneración, aprovechando los gases de salida de los motores o turbinas. Esta opción tiene en España un coste de 5 – 8 ptas. por kilo de fango con el 75 % de humedad. La diferencia de coste depende de si existen primas por Kw de energía producida. (En el caso de España, para el secado del fango la prima es de 3,80 ptas. Kw). El fango seco, si el contenido de cromo es correcto puede aplicarse a la agricultura.

En el caso de que el contenido de cromo sea elevado, la única salida es el vertedero o la combustión para aprovechar el poder calorífico del fango de 4.100 – 5.000 Kcal/kg. o la fabricación de materiales de relleno, mezclado con arcillas.

Dado que el coste más importante de la depuración es el del tratamiento del fango, creo que es muy interesante poner mucha atención en la recuperación del cromo, a fin de poder destinar nuestros fangos a la agricultura, lo cual es una verdadera opción de reciclaje.

## **LA RECIRCULACION DEL AGUA**

Existen dos posibles sistemas de recirculación del agua de curtidos:

1. Recirculación del agua depurada
2. Recirculación de baños interfases

Recirculación del agua depurada. Es aplicable en piel ovina, por ejemplo, en donde el consumo por kg. de piel es elevado, del orden de 150 – 200 litros y la concentración salina final es baja. En este caso, el agua depurada puede recircularse a procesos de ribera (remojo, lavados, pelambre) llegando al 40% del total consumido.

Recirculación de baños interfases. Con un trabajo práctico dentro del proyecto fin de carrera, Jordi Vidal demostró que siempre que se disponga de depósitos acumulados de baños de distintas fases, además de las instalaciones adecuadas, puede recircularse un 40% del agua consumida, incluso en un proceso de piel vacuna.

Los baños de primer lavado, de remojo, y el del remojo principal, además de los baños de primer y segundo lavado de pelambre, no pueden recircularse por contener excesivas sales y un elevado DQO, pero si puede hacerse con los lavados de desencalado y rendido. De los 16 m<sup>3</sup>/Tn de un proceso habitual puede pasarse a 8 m<sup>3</sup>/Tm.

La reducción de agua no implica reducción de contaminación, ya que cada kg. de piel nos generará una determinada contaminación, que con más o menos agua dará una concentración distinta en el efluente.

La recirculación de parte del agua es posible con una operativa adecuada a cada proceso, nunca en la totalidad del efluente y normalmente segregando los baños salinos.

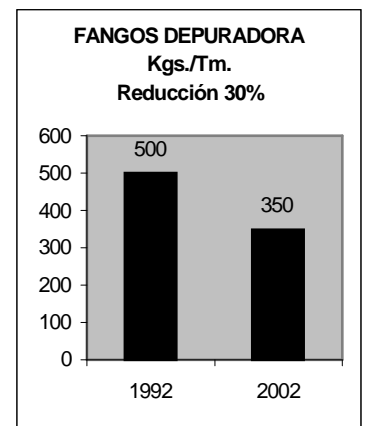
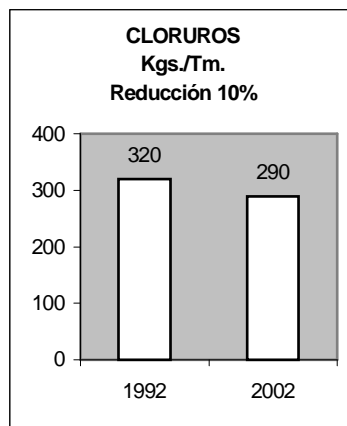
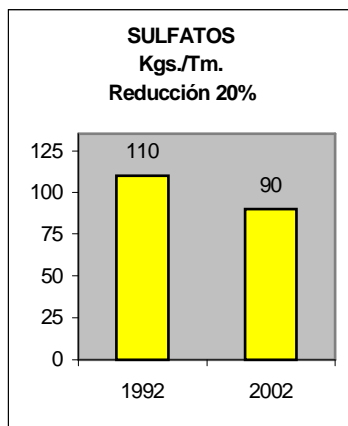
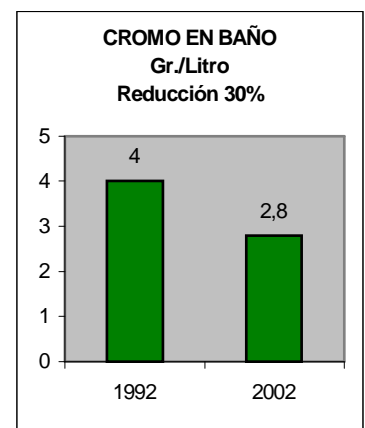
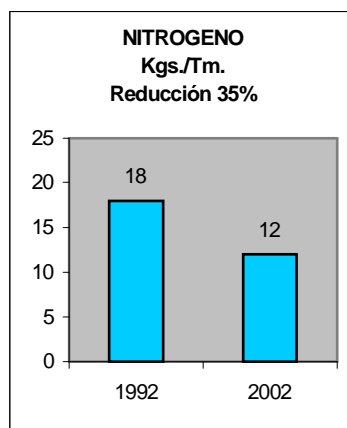
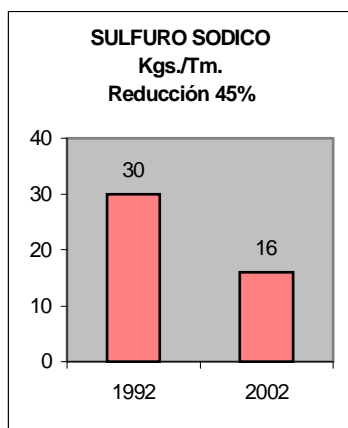
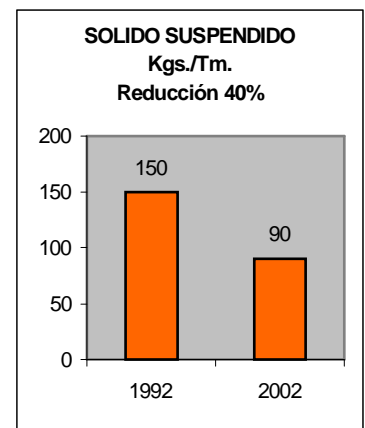
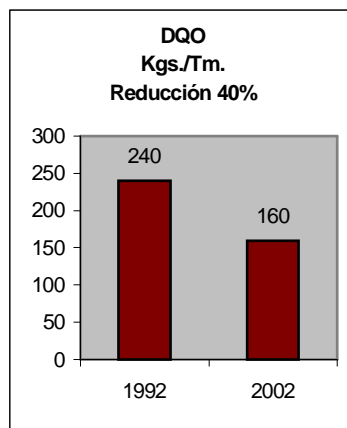
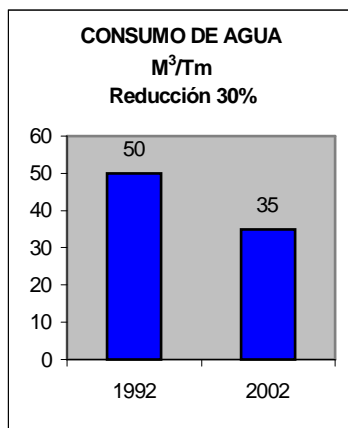
## **RESUMEN**

Seleccionando la primera materia, adquiriendo productos concentrados, adoptando las tecnologías limpias antes descritas y con ligeras variaciones de proceso, poniendo atención en el agotamiento de los baños y ajustando parámetros para favorecer la fijación de los productos auxiliares en cada proceso, es posible reducir la contaminación del proceso de curtición de pieles en más del 50 % con respecto a un proceso convencional, y el ahorro del 30 – 40 % de agua.

El coste de inversión y control acostumbra a recuperarse rápidamente por el ahorro de productos o un ahorro en los costes ambientales, y los resultados son doblemente gratificantes, por un lado mejoramos la calidad de los fabricados y por otro disminuimos el impacto ambiental de nuestra fabricación. Disminuir la contaminación normalmente es fácil, solo es cuestión de interés, imaginación y un poco de inversión recuperable.

La satisfacción de haber rebajado nuestra contaminación compensa todos los esfuerzos.

Con la aplicación de las tecnologías limpias se consiguen las siguientes reducciones en los efluentes



En los últimos 10 años ha aparecido un nuevo residuo, que es el pelo húmedo, que puede representar 180 Kgs./Tm.