

¿Qué tipo de “Lista Detox” existe para la Industria del Curtido? Una Contribución para Identificar, Cuantificar y Mapear los productos químicos relacionados con la Industria de la Curtición

Thierry B. PONCET Sustainable Development Department, CTC 4, rue Hermann FRENKEL, 69367 Lyon cedex 07, FRANCE tel: +33 (0)4 72 76 10 10
tponcet@ctcgroupe.com

RESUMEN:

Este trabajo es una contribución para identificar, cuantificar y mapear los productos químicos que se utilizan en la industria del curtido. Se ha identificado una lista de 29 sustancias detectadas en más del 10% en 43 tenerías. De esta lista, se detectaron 5 sustancias cuantificadas por encima de los límites ambientales. De estas 5 sólo una de ellas es considerada como un peligro potencial: el tetracloroetileno.

Palabras clave: REACH, informe DETOX, clorocresol, tetracloroetileno

INTRODUCCIÓN

Los Reglamentos europeos tienen como objetivo mejorar la protección de la salud humana y el medio ambiente.

- La Directiva Marco del Agua (DMA) tiene como objetivo proteger y restaurar las aguas superficiales y subterráneas para enriquecer el estado ecológico y químico de todas las masas de agua.
- REACH (CE 1907/2006), el Reglamento Europeo de las Sustancias Químicas (Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas) tiene el objetivo de reducir las Sustancias Altamente Preocupantes es decir, las sustancias carcinógenas, mutagénicas o tóxicas para la reproducción (CMR); persistentes, bioacumulativas y tóxicas (PBT);

Según Greenpeace International, el proceso de manufacturación textil utiliza una amplia gama de procesos y productos químicos de acabado, algunos de los cuales tienen propiedades peligrosas intrínsecas. El informe Detox de 2011 de Greenpeace hace referencia a los productos químicos en la industria textil de carácter peligroso, persistente y que producen alteración de las hormonas. Su objetivo es eliminar todas los productos químicos peligrosos en toda la cadena de suministro de

la industria textil: nonilfenol etoxilato (NPE), aminas cancerígenas, ftalatos (ftalato de bencilo y butilo (BBP), di(2-etil-hexil) ftalato (DEHP) y Diisononilftalato (DINP) y otros productos químicos.

¿Está lista la industria del curtido para cumplir con los requisitos sobre los productos químicos peligrosos? ¿Qué productos químicos de la industria del curtido podrían verse afectados por estas acciones? Este documento es una contribución cuyo fin es identificar las sustancias químicas pertinentes y evaluar las prevalentes.

Identificación de las sustancias químicas potenciales para la industria de la curtición.

De 2003 a 2007, un inventario nacional de sustancias peligrosas en los vertidos industriales de baños residuales tuvo lugar en FRANCIA. Teniendo en cuenta su toxicidad para los ecosistemas acuáticos , 106 químicos fueron listados en la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE) .

Fuera de 2648 espacios industriales, 43 empresas de curtidos tenían que realizar un muestreo de sus aguas residuales y enviar las muestras para su análisis. Las prescripciones de muestreo fueron determinadas para que fuera representativo de una actividad diaria normal.

El muestreo se organizó tanto en la descarga indirecta en una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas como en la descarga directa en la recepción de agua cuando la tenería estaba equipada con un tratamiento biológico.

La lista de 106 compuestos consistía en compuestos metálicos, ácidos orgánicos, anilina, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno, clorobenceno, clorofenol, clorotolueno, compuestos orgánicos volátiles, compuestos bromados, compuestos policíclicos aromáticos, compuestos organo- estánicos, pesticidas, fosfatos, ftalatos y bifenilos policlorados.

Se han definido 3 tipos diferentes de sustancias:

-Lista de Sustancias Peligrosas Prioritarias (rojo): Estas sustancias tienen que reducirse en un 50 % en Europa en 2015 y eliminar en 2020)

-Prioridad Lista no sustancias peligrosas (amarillo): Estas sustancias tienen que reducirse en un 30% en Europa en 2015

-Lista Francés (gris claro) : Estas sustancias que tienen que reducirse en un 10 % en 2015.

Tabla 1:Lista de prioridades de sustancias peligrosas (sustancias que tienen que reducirse en un 50 % en Europa en 2015 y eliminar en 2020)

	Presencia en la industria de la
Tetracloroetileno	28%
Cadmio	16%
Tricloroetileno	16%
4-(para)-nonilfenol	12%
Tetracloruro de carbono	12%
Benzo (a) Pireno	5%
Benzo (b) Fluoranteno	5%
Benzo (g,h,i) Perileno	2%
Benzo (k) Fluoranteno	2%
Indeno (1,2,3-cd) Pireno	2%
Cloroalcanos C10-C13 ; Hexaclorobenceno; Pentaclorobenceno; Hexaclorobutadieno; Pentabromodifeniléter; Cation de Tributilestaño isómero gamma - Lindano	0%

Tabla 2: Lista prioritaria de Sustancias No Peligrosas (sustancias que deben reducirse un 30% en Europa en 2015)

	Presencia en la industria de la curtición (% entre 43 tenerías)
Ftalatos(DEHP)	84%
Naftaleno	67%
Níquel	35%
Plomo	33%
Cloroformo	30%
Para-tert-octilfenol	16%
Benzeno	16%
1,2 diclorobenceno	14%
Cloruro de metileno	7%
Fluoranteno	7%
1,2,4 triclorobenceno	5%
1,2,3 triclorobenceno	2%
Decabromodifeniléter	2%
Antraceno	2%
Diuron	2%
Pentaclorofenol; 1,2 dicloroetano; Octabromodifeniléter ; Alacloro; alfa Endosulfán; Atrazina; beta Endosulfán;Clorfenvinfos; Clorpirifós; Trifuralina; Simazina, Isoproturón	0%

Tabla 3: Lista Francesa (sustancias que deben reducirse en un 10% en 2015).

	Presencia en la industria de la curtición (% entre 43 tenerías)
Zinc	98%
Cromo	93%
4-cloro-3-metilfenol	79%
Cobre	77%
Tolueno	67%
Xileno (isómeros o,m,p)	58%
Etilbenceno	37%
Bifenilo	35%
Tributilfosfato	26%
Isopropylbenceno	23%
Arsénico	23%
Mercurio	16%
1-cloro-4-nitrobenceno	14%
2,4,6 triclorofenol	14%
4-tert-butilfenol	14%
Catión Dibutilestaño	14%
1,4 diclorobenceno	9%
4 clorofenol	9%
1-cloro-3-nitrobenceno	7%
1,3 diclorobenceno	7%
1,1,1 tricloroetano	7%
Acenafteno	7%
2 cloroanilina	5%
1-cloro-2-nitrobenceno	5%
Clorobenceno	5%
1,1,2 tricloroetano	5%
2,4 diclorofenol	5%
Cloruro de vinilo	5%
1,2 dicloroetileno	5%
Catión Monobutil estaño	5%
4 cloroanilina	2%
Acido cloroacético	2%
1,1,2,2 tetracloroetano	2%
PCB 138	2%
3,4 dicloroanilina; 1,2,4,5 tetraclorobenceno; 3 cloroanilina; 4-cloro-2 nitroanilina; Epiclorhidrina; 1,3,5 triclorobenceno; 2 clorofenol; 2,4,5 triclorofenol; 3 clorofenol; 2-clorotolueno; 3-clorotolueno; 4 - clorotolueno; 1,1 dicloroetano; 1,1 dicloroetileno; 3 - chloropreno; chloropreno; hexacloroetano; hexacloropentadieno; 2-nitrotolueno; nitrobenceno; catión trifenil estaño; alfa hexaclorociclohexano, PCB 101; PCB 118; PCB153; PCB 180; PCB 28; PCB 52	0%

La Figura 1 muestra todos los resultados de las sustancias presentes en un 10% (es lo mismo que afirmar que la sustancia ha sido detectada en más de 5 tenerías de entre 43).

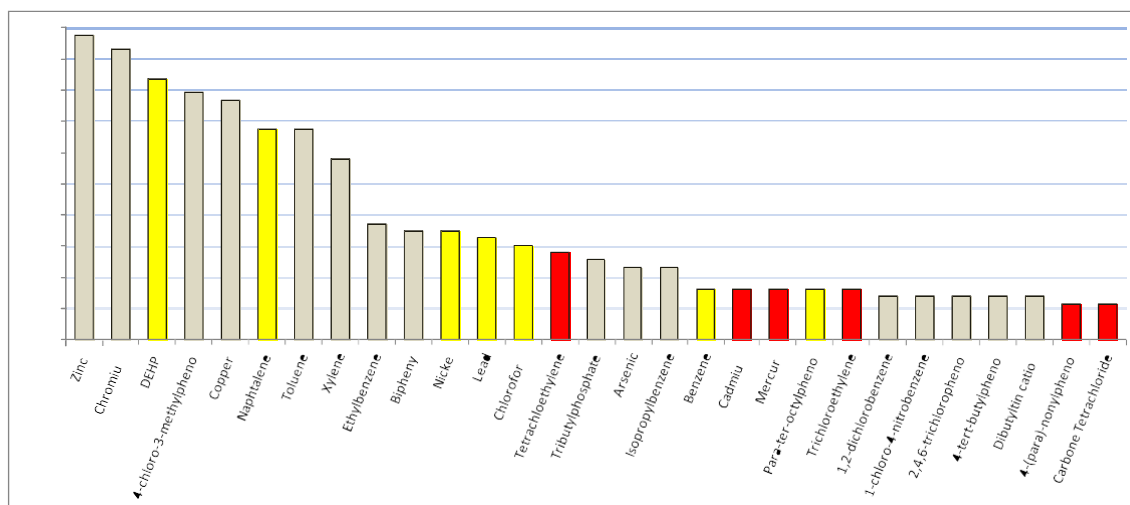


Figura1: Sustancias detectadas en más del 10% de 43 tenerías.

Productos Químicos detectados en más del 10% de 43 tenerías	
Arsénico	
Benceno	Plomo
Bifenilo	Naftaleno
Cadmio	Níquel
Carbonotetracloruro	Mercurio
Cromo	Nonilfenol
Cobre	Octilfenol
Cloroformo	4-terbutilfenol
4-cloro-3-metilfenol	Tetracloroetileno
1-cloro-4-nitrobenzene	Tolueno
1,2-dichlorobenceno	Tributilfosfato
Catión Dibutiestaño	Tricloroetileno
DEHP	2,4,6-triclorofenol
Etilbenzene	Xileno
Isopropilbenzene	Zinc

Cuantificación

De esta lista de 29 sustancias, se decidió cuantificarlas con más exactitud. Se determinó realizar un muestreo de un día de actividad normal para cada tenería durante 6 días (una vez al mes durante 6 meses utilizando un flujo proporcional representativo mediante la recogida de una muestra compuesta representativa de las 24 horas).

Dicha operación fue organizada en 17 tenerías. Una vez más, el muestreo se organizó en el vertido de las aguas residuales, ya sea del vertido indirecto en planta de tratamiento de aguas residuales urbanas o de la descarga directa en la recepción de agua cuando la tenería está equipado con su propio tratamiento biológico.

Se decidió la consideración de fijar algunas reglas. Todas las curtiembres que liberan más de lo que puede ser aceptada por el medio ambiente tendrán que reducir su flujo. Las reglas son las siguientes:

- Todas las concentraciones tienen que ser 10 veces inferiores a los Estándares de Calidad Ambiental (ECA)

- Todo el flujo tiene que ser menor de 10% del Caudal Teórico Máximo Admisibile para proteger el medio ambiente

Siguiendo estas reglas, de las 17 curtiembres y las 29 sustancias, algunas curtiembres (no todas ellas) tenían que controlar y podrían tener que reducir la cantidad de 5 productos químicos.

Sustancias cuantificadas por encima de los "límites ambientales"	Objetivos de reducción
Tetracloroetileno	50% de reducción en 2015 and totally removed in 2020
Zinc	10% de reducción en 2015
Cromo	10% de reducción en 2015
4-cloro-3-metilfenol (Clorocresol)	10% de reducción en 2015
Cobre	10% de reducción en 2015

Asignación

El siguiente paso consiste en determinar para qué se utilizan estos productos químicos en la industria del curtido.

Tetracloroetileno (percloroetileno o PERC)

El origen del tetracloroetileno en las tenerías se conoce muy bien. Cuando se desengrasan las pieles, algunas tenerías utilizan el tetracloroetileno en dispositivos cerrados. Tras esta etapa de desengrasado, las pieles son piqueladas y curtidas. Parte del tetracloroetileno podría permanecer en la piel y ser liberado en los baños de los procesos de piquelado y curtido.

La sustancia se ha clasificado en la Unión Europea de la siguiente forma:

- R40 Posibles efectos cancerígenos
- R51/53 Tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer ha clasificado el tetracloroetileno como carcinógeno del Grupo 2A, lo que significa que probablemente es carcinógeno para los seres humanos.

Esta sustancia es un reto para la industria del curtido y deben identificarse soluciones para algunas tenerías de piel ovina. Esto podría ser un desafío para los miembros de la IULTCS para encontrar una solución alternativa en el desengrase de piel de cordero y de cerdo-oveja en todos los casos (tensioactivos, enzimas, aguarrás, ...).

Cromo

El cromo es la parte más fácil de esta asignación. El cromo III es el agente de curtición más ampliamente utilizado. Todos los sitios cumplían con las especificaciones nacionales. Algunas empresas de curtidos no cumplieron con el Máximo Flujo Admisible Teórico. Por este motivo, se propusieron diferentes técnicas para reducir el caudal de cromo:

- El agotamiento de los baños de cromo
- La optimización de la recuperación del cromo de los baños
- Modificaciones en las operaciones de curtición y / o recurtición
- Optimización de la planta de tratamiento de las aguas residuales



4-cloro-3-metilfenol (Clorocresol)

El 4-cloro-3-metilfenol fue cuantificado en 5 tenerías. Para determinar esta sustancia en el proceso de curtición, el muestreo se organizó de una forma muy distinta. En lugar de recoger una muestra compuesta representativa de 24 horas del flujo de baños residuales, el muestreo se organizó en cada etapa del proceso de curtidos, durante el remojo, pelambre, píquel, curtición, recurtición, tintura, acabado, etc.

El estudio mostró que el clorocresol se cuantifica en diferentes etapas del proceso. En algunas tenerías, se identifica sólo en las etapas de acabado. En otros casos, también se cuantificó en otras etapas, como en el desencalado y rendido, píquel y curtición, tintura y engrase,



- ✦ Especialmente diseñado para cueros hidrofugados con altos requerimientos en el test Maeser.
- ✦ Se fija con curtientes minerales.
- ✦ Tinturas igualadas.
- ✦ Tacto agradable y excelente plenitud.



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

Farrell, 9 - 08014 Barcelona (Spain)
Tel. (34) 93 432 94 00
Fax (34) 93 422 60 14
E-mail: cromogenia@cromogenia.com
www.cromogenia.com

El Clorocresol se utiliza por sus propiedades bactericidas y fungicidas. Desde el año 1989, el 4-cloro-3-metil-fenol es una alternativa para el pentaclorofenol. Se utiliza como

- Bactericida o fungicida para la preservación de las pieles durante los procesos. En estos usos, la concentración de clorocresol en los productos químicos puede llegar al 20%.
- Bactericida o fungicida para preservar los productos químicos del departamento de acabado. En tales usos, la concentración de clorocresol en los productos químicos debe permanecer por debajo del 1%. En la mayoría de los casos, no se identifica en las hojas de datos de seguridad química.

El Clorocresol se clasifica como

- R43 Posibilidad de sensibilización en contacto con la piel
- R50 Muy tóxico para los organismos acuáticos

Es una sustancia de la "Lista II" de la Directiva 76/464/CEE. Como objetivo europeo, las cantidades deben ser reducidas en un 10% antes de 2015.

Todavía es posible y está autorizado el uso del clorocresol. Otros bactericidas y fungicidas también están disponibles para proteger las pieles o los productos químicos.

Un aspecto interesante del 4-cloro-3-metilfenol es que el producto es biodegradable en condiciones aerobias. La Planta Biológica de tratamiento de efluentes, que es la técnica más utilizada cuando se realiza la descarga indirecta de efluentes, podría reducir la cantidad de clorocresol liberado en el medio ambiente. Se esperan más resultados relativos a dicho aspecto.

Cobre y Zinc

Un aspecto inesperado del proyecto fue que el cobre y el zinc son muy abundantes en la mayor parte de las aguas residuales de las tenerías:

- 98 % de los casos para el zinc
- 77 % de los casos para el cobre

Las cantidades determinadas de las 17 tenerías estudiadas se presentan en la siguiente tabla.

Tenería	Cobre (g/día)	Zinc (g/día)
Tenería 1	5	32
Tenería 2	3	7
Tenería 3	21	109
Tenería 4	7	23
Tenería 5	7	59
Tenería 6	2	9
Tenería 7	5	33
Tenería 8	8	9
Tenería 9	1	1
Tenería 10	4	9
Tenería 11	11	6
Tenería 12	3	7
Tenería 13	1	8
Tenería 14	0	1
Tenería 15	5	89
Tenería 16	1	1
Tenería 17	1	9
	85	412

La mayoría de las hojas de datos de seguridad no dan ninguna información relacionada con el cobre y el zinc. Como no son productos químicos peligrosos, no necesitan aparecer en los DCV.

El estudio paso a paso de todas las operaciones químicas muestra que estas 2 sustancias metálicas son relativamente ubicua en todas las etapas del proceso de curtición: remojo, desengrasado, pelambre, desencalado, piqué, teñido, acabado. Otras operaciones contienen menor cantidad de dichos metales: curtición, recurtición y engrase.

Conclusiones

Principio del formulario

Fuera de las 106 sustancias químicas, 29 han sido identificados en las aguas residuales pretratadas de las tenerías. Al considerar su posible impacto en las masas de agua, se encontraron 5 productos químicos remanentes.

Sólo uno de ellos es considerado como un peligro potencial: el tetracloroetileno. Se utiliza en condiciones muy específicas en las que la mayor parte del percloroetileno se recicla. Este hecho afecta sólo a las operaciones de desengrase de algunas pieles ovinas. Existen posibles soluciones

alternativas, como el uso de tensioactivos o aguarás en la mayoría de los desengrases.

El cromo trivalente, a causa de las cantidades potenciales generadas, se debe tener un especial cuidado. El agotamiento de los baños, la optimización de la recuperación de cromo que contienen los baños, las modificaciones en las formulaciones de curtición y recurtición y el tratamiento químico son soluciones para evitar la liberación de cromo III en los medios acuáticos.

El Clorocresol, el zinc y el cobre no se consideran peligrosos. La liberación de Clorocresol debe ser controlada gracias al uso de procedimientos de gestión interna adecuados. Se pretende verificar su biodegradabilidad en plantas biológicas a través de diversas investigaciones.

Estos resultados son bastante prometedores para la industria de la curtición. Sin embargo, las tenerías que han sido evaluadas se localizan en Francia. Todos los lugares evaluados cuentan con plantas de tratamiento químicos de los efluentes y es un área geográfica bajo control del REACH. El siguiente desafío sería estudiar tenerías en otra área con hábitos y prácticas de gestión distintas de las estudiadas. Gracias a este experimento, el CTC ha desarrollado un paquete de análisis listo para su uso, dedicado al control de las Sustancias Peligrosas en masas de agua con el fin de cumplir con cualquiera de los Reglamentos Europeos o las inesperadas "Solicitudes de desintoxicación".