

Método para determinar el agotamiento optimizado de los engrasantes minimizando la entrada de ETP

Dirick Von Behr

Smit & zoon, 1382 LK Weesp, Netherlands

*Corresponding Author: dirick.vonbehr@smitzoon.com

Resumen

La modificación propuesta de la regulación alemana para el tratamiento de aguas residuales de curtidos (ATV-DVWK-M774-propuesta 2015) enfatiza la minimización de la carga contaminante antes del tratamiento (entrada) [1]. Las regulaciones actuales están dirigidas a establecer límites de descarga ETP (flujo de salida). Las nuevas disposiciones, por otro lado, exigen que se realice una reducción verificable de la carga contaminante antes de que el agua residual entre al sistema de tratamiento. Una disminución total en el nivel de componentes individuales requiere la medición de estos componentes desde el punto de partida. Este documento discute las formas de expresar el agotamiento de una selección de engrasantes en piel curtida al cromo y en piel libre de cromo. Cada producto tiene una afinidad específica por la piel curtida y una huella ambiental individual. Esta especificidad se puede utilizar para la reducción específica de la carga de contaminación que entra. Los hallazgos del presente estudio pueden servir como punto de partida para establecer una metodología propia y un informe detallado para todos los que necesitan comprender la verdadera afinidad de un engrasante con respecto a la piel y para aquellos que intentan minimizar el impacto ambiental de su proceso.

Palabras clave: Agotamiento, Medio ambiente, Engrasante, Cromo, FOC (Libre de cromo), ETP (flujo de salida).

1. Introducción

En el proceso de fabricación de cuero, las pieles en bruto se someten a una serie de tratamientos previos que pueden incluir el remojo, descarnado (verde), pelambre, calero, desencalado, rendido, desengrasado y píquel antes de que la piel limpia con su estructura colagénica modificada pase a la etapa de curtición. La curtición altera el colágeno animal, componente principal de la piel, de tal manera que lo hace resistente al calor y al ataque de microorganismos, que generalmente se caracteriza por aumentos en la estabilidad hidrotérmica (temperatura de contracción) del material.

Para una mayor modificación de las propiedades de la piel, después de la curtición prosiguen los procesos de recurtición, tintura y engrase. La recurtición modifica y mejora la estructura del cuero mientras que la tintura proporciona el color deseado. El engrase es el tratamiento con aceites emulsionados que proporciona una suavidad duradera a la piel después de que ésta se haya secado [2, 3, 4, 5]. La mayor entrada en el procesado de la piel proviene del consumo de agua, con un mayor consumo por peso de piel en bruto respecto a cualquier otro ingrediente del proceso [6, 7]. Como resultado, se generan cantidades considerables de aguas residuales, que demandan una gran inversión y costes operacionales en el tratamiento de los efluentes finales para satisfacer los estándares de descarga requeridos por la legislación ambiental [8].

La constitución del efluente sin tratar depende de la composición, las cantidades y la fabricación de los productos químicos utilizados durante el proceso de producción. La composición del efluente depende del tipo de procesado en la empresa de curtidos: los efluentes de los productores de piel wet-blue son distintos de los que se generan en empresas que procesan desde la piel en bruto hasta cuero acabado, que a su vez son distintos en composición con respecto a los que trabajan la piel desde piel curtida hasta cuero acabado y solo se limitan a aplicar los procesos de crust y acabado [9].

Los efluentes de producción del pelambre y de curtición tienen una composición más o menos conocida, pero la inclusión de las operaciones de recurtición, tintura y engrase complica la situación debido al amplio rango de productos químicos aplicados [10,11] y la variedad de mezclas de dichos efluentes en los baños residuales descargados.

Las reglas y regulaciones con respecto a la descarga de efluentes tratados se basan en su incorporación al medio ambiente. La calidad del agua que contiene un ETP es de interés para los operadores y no para las autoridades.

Las regulaciones más recientes establecen que el volumen de aguas residuales y la carga contaminante se mantendrán en los niveles más bajos posibles al reducir activamente la carga contaminante en el agua residual del proceso de post-curtición en húmedo mediante la optimización de la recurtición, tintura y engrase [1].

Mientras que en el pasado bastaba con demostrar que la salida de una PTO (planta de tratamiento) cumplía con las normas y regulaciones específicas de las autoridades locales, los requisitos futuros incluirán la necesidad de demostrar que se han realizado esfuerzos activos para reducir la carga contaminante del flujo de entrada antes del tratamiento [1].

El tratamiento del baño residual descargado no se puede estudiar por separado con respecto al proceso del que proviene [12]. El agua de proceso y el efluente pueden ser idénticos, pero en la práctica son dos departamentos diferentes con poco conocimiento mutuo y niveles de atención desiguales por su contenido. El operador de un ETP necesita tratar las aguas residuales que provienen de fábrica y puede no necesitar tener un alto conocimiento de los procesos de generación de los efluentes, sin embargo, si que necesitan

saber qué es lo que descarga la empresa.

El coste de los productos químicos de vía húmeda descargados en un ETP es triple y el usuario paga [13]

1. un precio por los productos no utilizados
2. el coste operativo para eliminar los productos no utilizados del efluente
3. una tarifa por la eliminación del lodo generado

Al final de los procesos de vía húmeda, en la mayoría de los casos la medida del agotamiento aplicado es una clara inspección de los baños utilizados y un juicio de su transparencia y color [14]. Una gran variedad de productos crea una mezcla de constitución desconocida y consistencia que puede conducir a fluctuaciones y errores en el tratamiento y la calidad del agua. Conocer las cantidades y los productos químicos residuales presentes en las aguas residuales y su influencia en el tratamiento del agua permite un funcionamiento más fácil y económico de un ETP.

Los resultados discutidos en este documento son el resultado de una investigación comparativa de la afinidad de los engrasantes con pieles curtidas al cromo (wet-blue) y libres de cromo (wet-white) con el propósito de encontrar tendencias y clasificaciones para predecir y controlar la entrada y tratamiento del flujo que llega al ETP. En función del porcentaje de agotamiento de los engrasantes a nivel individual, éstos se pueden asignar en grupos según su afinidad con la piel curtida mediante diferentes métodos.

2. Materiales y Métodos

2.1. Materiales

En este estudio se utilizan pieles bovinas curtidas al cromo de 1.1–1.2 mm y pieles precurtidas con glutadialdehído de 1.1–1.2 mm. Ambos tipos de pieles se han fabricado para su aplicación en tapicería de automoción y procesadas según las siguientes formulaciones:

Tabla 1. (wet white)

| Process | % | Product | Temp °C | Drum Time | pH |
|--------------|-------|-------------------------------------|---------|-----------|-----|
| wash | 300 | water | 30 | 20 | |
| drain | | | | | |
| neutralizing | 70 | water | 30 | | |
| | 2 | sodium formate | | 30 | 4.8 |
| retanning | + 10 | Syntan DM 262 | | 30 | |
| | + 10 | Syntan S | | 330 | |
| | + 100 | water | 50 | 10 | |
| acidifying | + 1.5 | formic acid (1:10) | | 30 | |
| | + 1.5 | formic acid (1:10) | | 90 | 3.5 |
| drain | | | | | |
| wash | 300 | water | 35 | 10 | |
| drain | | | | | |
| fatliquoring | 100 | water | 50 | | |
| | 14 | FATLIQUOR | | 60 | |
| acidifying | + 1 | formic acid (1:10) | | 10+20 | 3.5 |
| drain | | float sample - acidification | | | |
| cold wash | 300 | water | 25 | 10 | |
| drain | | float sample - final wash | | | |

Tabla 2. (wet blue).

| Process | % | Product | Temp °C | Drum Time | pH |
|--------------|-----|-------------------------------------|---------|-----------|-----|
| wash | 300 | water | 35 | | |
| | 0.2 | formic acid (1:10) | | 15 | 3.6 |
| drain | | | | | |
| neutralizing | 100 | water | 35 | | |
| | 2.5 | sodium formate | | | |
| | 0.7 | sodium bicarbonate | | 45 | 5.5 |
| drain | | | | | |
| wash | 300 | water | 35 | 10 | |
| drain | | | | | |
| retanning | 100 | water | 35 | | |
| | 12 | Syntan DM 262 | | 60 | |
| acidifying | + 1 | formic acid (1:10) | | 5+15 | 3.8 |
| drain | | | | | |
| wash | 300 | water | 35 | 10 | |
| drain | | | | | |
| fatliquoring | 100 | water | 50 | | |
| | 10 | FATLIQUOR | | 45 | |
| acidifying | + 1 | formic acid (1:10) | | 5 + 15 | 3.6 |
| drain | | float sample - acidification | | | |
| cold wash | 300 | water | 25 | 10 | |
| drain | | float sample - final wash | | | |

Se aplicaron dos series idénticas de engrasantes para automoción comercialmente disponibles para ambas aplicaciones: suavizantes poliméricos naturales (engrase 1), mezcla de aceites vegetales sulfatados y sulfitados (engrase 2), lecitina (engrase 4), aceites vegetales sulfatados (engrase 11), mezcla de aceites vegetales y animales sulfitados con aceite sintético (engrase 3, 8, 9, 10, 12), mezcla de aceite natural con ésteres de ácido fosfórico y succínico (engrasos 5 y 7), aceite de pescado sulfitado y aceite animal (engrase 6).

2.2. Métodos

Los procesos utilizados difirieron en su diseño y se formularon teniendo en cuenta las prácticas de vía húmeda específicas para los dos tipos de curticiones. Los porcentajes de grasa aplicados fueron distintos: 10% para piel wet-blue y 14% para piel wet-white. Ambos procesos representan formas simplificadas de procesos comúnmente aplicados.

Las determinaciones de DQO, DBO y TDS se realizaron en laboratorios de ensayo externos de acuerdo con ISO 6060: 1989 (DQO), ISO 1899-1: 2003 (DBO) y STAS 9187-84 (STD). Otros análisis llevados a cabo fueron TSS, TDS y DBO5.

La posible contribución del engrase en el valor de TSS solo se debe a una emulsificación inadecuada y, por lo tanto, está relacionada con la aplicación del engrasante y no con el producto en sí.

Tanto el valor de STD como el valor de DBO5 mostraron los mismos patrones de comportamiento determinados en el valor de DQO. Por esta razón, el presente documento se focaliza solo en el valor de la DQO.

3. Resultados y Discusión

Se compararon doce engrasantes comercialmente disponibles en condiciones idénticas y se acidificaron con una cantidad fija de ácido fórmico en un rango de pH de 3.5-3.7 para pieles wet-blue y 3.4-3.6 para piel wet-white. Todos los valores se han basado en a) el baño antes del proceso, b) el baño agotado después de la acidificación y c) el baño de lavado posterior. Para una primera comparación, el agotamiento se ha expresado en porcentaje, que es la forma comúnmente utilizada por la industria. Este porcentaje se refiere al contenido en DQO original del baño menos el contenido en residuos después del proceso (DQO original - DQO residual = agotamiento).

$\% \text{ de agotamiento} = 100 (1 - (Raa + 3xRfw) / m0)$
 m0: DQO del baño original antes del proceso
 Raa: DQO del baño residual después de la acidificación
 Rfw: DQO del baño de lavado final

El valor del baño de lavado se multiplica por 3 ya que el baño de lavado corresponde a una cantidad del 300% en comparación con el 100% del baño utilizado en la recurtición o el engrase.

Como puede verse en la Figura 1, no solo varía mucho el porcentaje de agotamiento entre los engrasantes, sino que tampoco existe una relación general entre su uso en w/b y w/w. De los engrasantes con un mayor porcentaje de agotamiento (<90%) núm. 1, 2, 10, 12 demostraron porcentajes de agotamiento comparables en ambos tipos de curtición, mientras que en los núm. 4, 5, 11 el agotamiento w/w es inferior al de w/b. Los engrasantes con un porcentaje de agotamiento más bajo en w/b muestran sin excepción porcentajes de agotamiento inferiores cuando son aplicados en w/w.

Las Figuras 2 y 3 muestran cuánto contribuye el baño acidificado en el porcentaje total de residuos y qué cantidad de residuo ha liberado el baño de lavado.

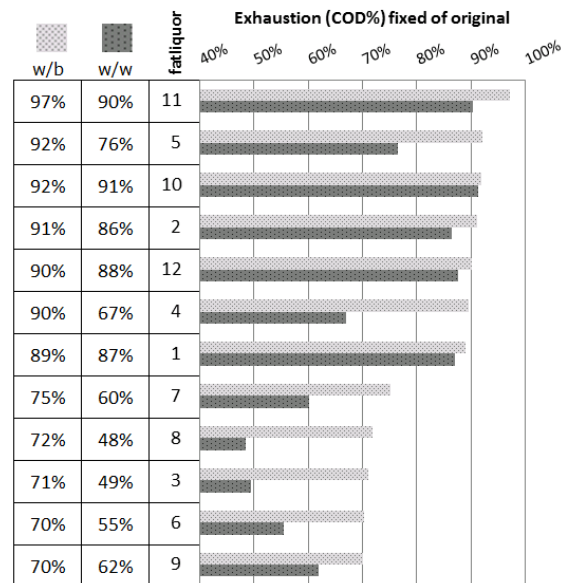


Figura 1. Porcentajes de agotamiento de distintos engrasos comparando los procesos wet-blue y wet-white.

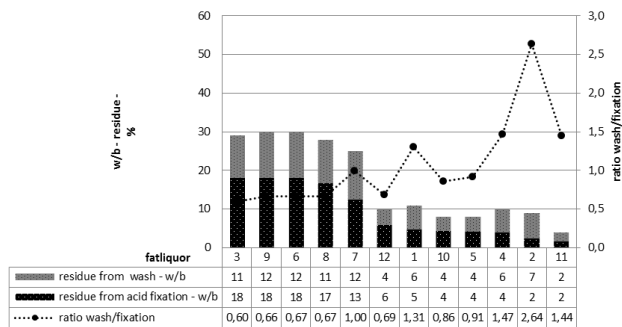


Figura 2. Porcentaje de residuo generado por diferentes engrasantes en piel wet-blue procedente del baño acidificado y del de lavado.

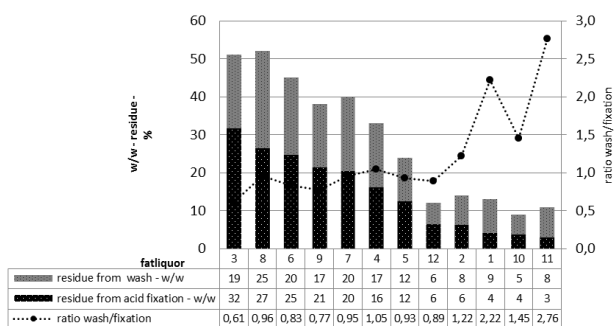


Figura 3. Porcentaje de residuos generados por diferentes engrasantes sobre piel wet-blue procedentes de los baños acidificados y de los baños de lavado combinados

Ambas cifras demuestran que con cantidades crecientes de residuos en el baño de engrase acidificado, también aumenta la liberación de productos no utilizados en el lavado.

La relación entre los residuos del baño de lavado y la fijación aumenta en los productos que dejan solo pequeñas cantidades de residuo en el baño residual: la mayor parte del residuo proviene del lavado. Para aquellos engrasantes que dejan una gran cantidad de residuos, es al revés: la mayor parte de sus residuos proviene del baño de fijación ácido.

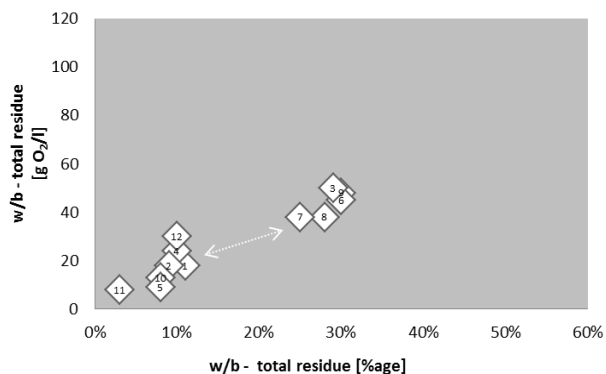


Figura 4. Porcentaje de residuo en piel wet-blue en relación con la cantidad de O₂ requerida para la oxidación del baño residual

En las figuras 4 y 5 el porcentaje de residuo se contrasta con la cantidad de oxígeno necesaria para tratar el baño residual. Se observa que porcentajes de agotamiento similares pueden representar diferentes grados de contaminación orgánica. Las tablas se han preparado desde los porcentajes de agotamiento inferiores hasta los valores superiores para que las conclusiones sean más visibles.

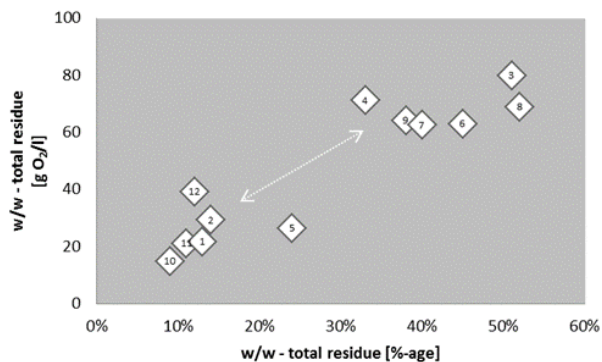


Figura 5. Porcentaje de residuo en piel wet-white en relación con la cantidad de O₂ requerida para la oxidación del baño residual

Los engrasantes muestran un perfil de agrupación particular. Cuando se aplican en piel wet-blue, los perfiles son notablemente más específicos que cuando se aplican en piel wet-white. En ambos casos, se observa una separación particular entre los grupos. El porcentaje de agotamiento también se puede expresar como la afinidad de un engrasante por el sustrato con el que reacciona.

Ninguno de los engrasantes muestra una mejor tasa de agotamiento en wet-white con respecto al wet-blue, mientras que otros engrasantes muestran una tendencia reducida para enlazarse con piel wet-white comparado con piel wet-blue.

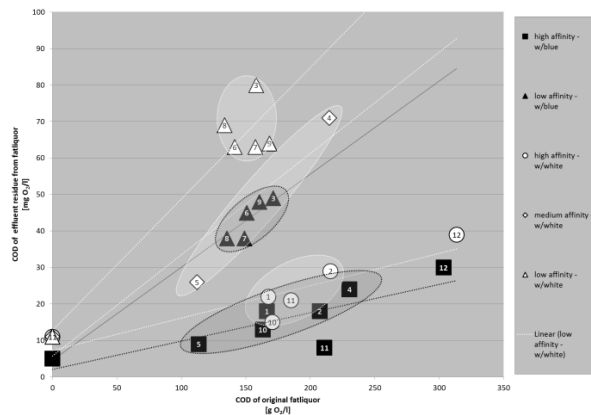


Figura 6. Cantidad de O₂ necesario para oxidar el engrasante no utilizado en relación con la cantidad de O₂ necesario para oxidar el engrasante residual

A partir de los datos de los efluentes, se puede realizar una clasificación de los engrasantes por tipo de afinidad cuando la DQO residual del engrase individual se opone a su DQO inicial no consumida.

El contraste gráfico de la DQO inicial del engrasante no utilizado con la DQO del residuo que deja atrás no muestra una distribución aleatoria de las propiedades. En cambio, muestra grupos distintivos que representan la afinidad de los engrasantes con la piel curtida.

- Los engrasantes de baja afinidad tanto en piel wet-blue como piel wet-white forman grupos claramente definidos de DQO inicial no consumida comparable para los productos antes de su uso. Solo se distinguen por la cantidad de residuo generado al procesar piel wet-blue o wet-white. Los engrasantes de ambos grupos son casi idénticos, ya sea que se utilicen en wet-white o wet-blue.
- Los engrasantes de alta afinidad con piel wet-white son un grupo claramente definido y bastante homogéneo. La medida de su DQO residual parece estar relacionada con su DQO inicial no consumida.
- Los engrasantes de alta afinidad con piel wet-blue son menos homogéneos en su comportamiento; su bajo valor de DQO residual está menos relacionado con su valor de DQO inicial no consumida.
- La afinidad media es una clasificación que solo se puede aplicar al procesar piel wet-white. El grupo está formado por muy pocos engrasantes (2) de un ancho de banda demasiado grande para ser identificarlos claramente. Parece haber una relación general entre su valor de DQO inicial no consumida y el residuo que generan en los baños consumidos.
- Un engrasante de gran afinidad para piel wet-blue y piel wet-white aparece separado del resto.

4. Conclusiones

Los engrasantes consisten en compuestos orgánicos en su mayor medida. La medición de la DQO del baño es suficientemente indicativa del grado de agotamiento de un engrasante y del residuo que deja en el baño residual descargado. En base a las medidas de DQO encontramos patrones que no se pueden relacionar con el origen y la composición de los engrasantes

utilizados.

El método comúnmente utilizado para expresar el agotamiento de los engrasantes mediante el análisis del baño agotado solo pasa por alto el hecho de que la fijación es en gran medida una unión reversible dependiente del pH. El baño limpio y el aumento de pH que acompaña al lavado pueden provocar una mayor liberación de cantidades sustanciales de grasa, las cuales todavía no se han fijado con la piel u otras previamente fijadas. Para extraer conclusiones relevantes, los baños de lavado deben incluirse en todos los cálculos.

El porcentaje de agotamiento así calculado todavía no proporciona ninguna información sobre el grado real de contaminación generada por el residuo de un engrasante. Un agotamiento aparentemente bueno puede generar una considerable carga contaminante, mientras que un menor porcentaje de agotamiento puede contener de forma relativa una menor carga contaminante. Por lo tanto, el agotamiento expresado como porcentaje no tiene ningún valor para ilustrar la calidad de un engrasante en términos ambientales.

Para hacerlo, la demanda de oxígeno necesaria para convertir el material orgánico residual es un criterio mucho más adecuado para describir el impacto ambiental de un engrasante y compararlo con los residuos que producen otros aceites. La tendencia al agotamiento puede expresarse como su afinidad hacia la piel curtida. De los engrasantes investigados, ninguno de ellos presentaba una mayor afinidad por el wet-white que por el wet-blue. Un pequeño grupo de engrasantes muestra afinidades comparables, pero la mayoría de los aceites muestran una afinidad considerablemente menor.

La aleatoriedad aparece cuando se intenta reducir la afinidad de un engrasante con respecto a su composición o fabricación. Ninguna de las afinidades encontradas puede atribuirse a la composición química o bien a ninguno de sus componentes principales, y parece ser una propiedad singular de un engrase individual.

La investigación demostró que al aplicar un método simple y una yuxtaposición específica de datos se obtienen valores consistentes para definir la afinidad de cualquier producto hacia la piel curtida durante el proceso de producción y la

carga contaminante después de su uso. Si se prosiguiera con la investigación se podría definir si este comportamiento depende de la fabricación química de un engrasante o de cualquiera de sus componentes principales, o bien si es independiente de dichos factores y siendo una propiedad singular de un engrase individual.

Referencias:

- ATV-DVWK-M774, Abwasser aus lederherstellenden Betrieben, proposal 2015
- Moog, G., Der Gerber – Handbuch für die Lederherstellung, 2005.
- Daniels R., The Framework for Leather Manufacture – An overview of leather manufacture, 2013.
- Faber, K., Bibliothek des Leders – Band 3 Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung, 1990
- Hollstein, M., Bibliothek des Leders – Band 4 Entfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung, 1987
- BulJan, J. Kral, I. The Framework for Sustainable Leather Manufacture working paper 2015
- Sundar, V. J. Ramesh, R. Rao, P. S. Saravanan, P. Sridharnath, B. Mulralidharan, C. Water Management in Leather Industry, Journal of Scientific & Industrial Research, vol. 60, p443-450, 2001.
- de Aquim, P. M. Gutteres, M. Trierweiler, J. Assessment in Water Management in Tanneries: State of Rio Grande do Sul Case Study
- BulJan, J. Introduction to Treatment of Tannery Effluents, 2011.
- Heidemann, E. Fundamentals of Leather Manufacturing, 1993.
- Covington, A. D. Tanning Chemistry: the Science of Leather, RSC publishing, 2009.
- Daniels R., The Framework for Leather Manufacture - The Environment, 2013.
- Buljan, J. Kral, I. Costs of Tannery Waste Treatment, 2005.
- BASF, Pocket Book for the Leather Technologist, 4th Edition.

