



CONTAMINACIÓN DEBIDA A LA INDUSTRIA CURTIEMBRE

Eliana Esparza* y Nadia Gamboa**

**Pontificia Universidad Católica del Perú.*

Departamento de Ciencias, Sección Química.

Apartado 1761. Lima 100, Perú

***Pontificia Universidad Católica del Perú.*

Instituto de Estudio Ambientales (IDEA-PUCP).

Apartado 1761. Lima 100, Perú

RESUMEN

El presente artículo cubre una revisión bibliográfica realizada durante un seminario sobre las curtiembres y su impacto ambiental. El texto va desde la descripción del proceso y las características de los residuos de cada etapa del proceso de curtido, las consecuencias ambientales que tiene el vertido de estos residuos al ambiente, algunos aspectos toxicológicos y un breve análisis de la realidad peruana de esta industria.

INTRODUCCIÓN

El cuero es casi considerado en la actualidad como un artículo de lujo y está siendo reemplazado por materiales que imitan sus características. Sin embargo, antes no era así, el cuero era parte indispensable de la vida diaria. Más aún en los orígenes de la humanidad, el único abrigo era la piel de los animales que el hombre cazaba. La necesidad de preservar las pieles dio lugar a los primeros procesos de curtido. Con el paso de los años estas técnicas se han ido perfeccionando dando origen a la actual industria curtiembre.

Como consecuencia de los grandes problemas de contaminación existentes, el hombre ha tomado conciencia del daño que está generando a su ambiente y en la búsqueda de proteger su entorno ha generado procesos para revertir los daños. Los impactos ambientales de la industria curtiembre son tan considerables como los de las industrias minera y del petróleo. El espectro de contaminantes es muy amplio: metales pesados (como el cromo, y en algunos casos aluminio y titanio), sólidos en suspensión, sales inorgánicas, sulfuros, gran cantidad de materia putrescible y polímeros orgánicos. Esto hace que los efluentes de la industria curtiembre sean difíciles de purificar y, por lo general, arrastran un volumen considerable de lodos.

Aguas Residuales

La mayoría de los procesos de curtiembre se realiza en medio acuoso, y se estima que se utiliza entre 50 y 100 L de agua por kg de piel salada. Según el Centro Técnico del Cuero de Lyon, el volumen estimado de aguas residuales de la industria del curtido en 1976 se estimaba en 500 millones de m³ a escala mundial. Considerando un volumen de aguas residuales urbanas de 80 m³ por habitante al año y

la carga contaminante de esta industria, esta emisión equivaldría a la de 40 millones de habitantes por día.

La composición de las aguas residuales puede variar mucho de una a otra curtiembre debido al proceso que se use (Tabla 1). Sin embargo, se observa elementos comunes como los altos contenidos de materia en suspensión, proteínas, componentes oxidables, productos químicos y sustancias tóxicas, además del color oscuro y el olor desagradable. Cabe destacar que los procesos de ribera son responsables del 80% de la carga contaminante total expresada en términos de DBO_5 debido esencialmente a la presencia de proteínas y sus productos de degradación, y del 60% de los sólidos suspendidos. La presencia de sulfuro en el pelambre y de cromo en la curtición dan una especial toxicidad a las descargas, por lo que deben ser atendidos con especial cuidado (Tabla 2, 3 y 4).

Tabla 1. Operaciones del proceso curtiente, composición de los efluentes y algunas consecuencias

	Operación	pH	Composición del efluente	Consecuencias
PROCESO DE RIVERA	Remojo	Neutro, ligeramente ácido o alcalino	estérrico, suero de sangre, NaCl, $CaCO_3$, proteínas solubles, naptalina, tensoactivos y otros preservantes, plaguicidas.	altos niveles de DQO y sólidos suspendidos.
	Pelambre y calero	12-14	pelo, grasas, proteína, queratina, sulfuros y cal, alto contenido de sólidos suspendidos.	emisión de H_2S .
	Desencalado y rendido	7-8	sales cálcicas solubles, pigmentos, proteínas solubles, alto contenido de nitrógeno por sales amoniacales.	emisión de NH_3
	Piquelado	1-3	NaCl, ácidos, biocidas.	niveles elevados de sólidos disueltos.
	Desengrase	3-4	disolventes, emulsionantes, altas concentraciones salinas, grasa.	altos niveles de DBO y sólidos suspendidos y disueltos, residuos grasosos.

Tabla 1. Continuación

	Operación	pH	Composición del efluente	Consecuencias
PROCESO DE CURTIDO	Curtición al cromo	3-4	elevada salinidad, abundancia de sales de cromo, fibras en suspensión, grasas emulsionadas.	alto contenido de cromo III y otros metales.
	Curtido vegetal y sintético	3-5	tanino pirocatequínicos y pirogálicos, fenoles y polifenoles, sales neutras y fibras de cuero.	disposición de lodos
	Curtición con aceites y alternativos	10	aceites oxidados, sales de aluminio, de circonio, de titanio, formaldehído, aceite de bacalao (para gamuza) y glutaraldehídos.	
ACABADOS	Neutralizado	5-6	sales neutras y de cromo.	
	Recurtición tintura y engrase	4-5	grasas emulsificadas, colorantes, sales neutras y recurtientes (de todo tipo).	descarte de solventes, generación de material particulado atmosférico, sustancias tóxicas orgánicas.

Tabla 2. Características de los efluentes de la curtiembre

Parámetro	Tipo de curtido	
	Curtido Vegetal (mg/L)	Curtido al Cromo (mg/L)
DBO ₅	1 000	900
DQO	3 000	2 500
Sulfuro	160	160
Sulfato	2 000	2 000
Cloruro	2 500	2 500
Nitrógeno total	120	120
Aceite y grasas extractables en éter	200	200
Fósforo	1	1
Cromo (Cr ³⁺)	-	70
Sólidos totales	10 000	10 000
Sólidos suspendidos	1 500	2 500
Ceniza total	6 000	6 000
Ceniza en sólidos suspendidos	500	1 000
Sólidos sedimentables (2h)	50	100
pH	9	9

Tabla 3. Características del efluente por etapas (mg/L)

Proceso	DQO	N	PO ₄ ⁻³	Aceite y grasas	Sólidos sedimentables	S ²⁻	Cr ³⁺
Hasta el pelambre	8 400	356	32.4	2 500	7 640	0	0
Pelambre	42 500	3 650	16.4	14 740	25 500	2 200	0
Hasta el curtido	18 400	296	11.2	1 586	7 780	0	0
Curtido	8 400	300	11.3	132	6 100	0	6 400

Tabla 4. Carga de los efluentes de pelambre y curtido (kg/día)

Proceso	DQO	N	PO ₄ ⁻³	Aceite y grasas	Sólidos sedimentables	S ²⁻	Cr ³⁺
Pelambre	18 500	1 600	7	6 400	11 000	950	0
Curtido	1 550	55	2	24	1 120	0	1 180

Procedimientos rutinarios de análisis de las aguas residuales de curtiembre

Las aguas residuales deben ser sometidas a un riguroso control y análisis químico. Existen diferentes procedimientos para este análisis. Los más usados se listan en la Tabla 5.

Tabla 5. Procedimientos de análisis de aguas residuales de curtiembres

Analito	Procedimiento
sulfuro	destilación,, yodometría, identificación cualitativa con acetato de plomo.
cromo en solución acuosa	oxidación y posterior titulación con sulfato ferroso amónico.
cromo en material sólido	AAS, ICP-ES, métodos colorimétricos, cromatográficos, polarográficos, de fluorescencia y radioquímicos.
pH	volumetría Küntzel
conductividad	electrodo
DQO	electrodo
DBO	titulación con permanganato o dicromato de potasio
oxígeno total	método respirométrico
carbono orgánico total	combustión total
amonio y nitrógeno orgánico	oxidación a CO ₂
toxicidad	Como amonio: destilación
sólidos precipitables e índice de lodos	Como nitrógeno orgánico: Kjeldhal en <i>Daphnias</i> .
actividad de deshidrogenasa	conos Imhoff o en estufa.
índice de Mohlmann	liberación de enzima
sustancias extractables con cloroformo	decantación
fenoles	extracción con cloroformo.
plaguicidas	métodos cromatográficos
color	métodos cromatográficos colorimetría o turbidimetría

Residuos sólidos

Los residuos sólidos están constituidos por la materia en suspensión, los lodos y los precipitados que se recolectan de los tratamientos de aguas. Los residuos precipitables contienen queratina, pelambre, lana, pelo, colágeno: piel, fibras sueltas, glutina, gelatina, restos curtidos: residuos filamentosos de cuero curtido, carnaza y sales no disueltas. Los componentes de los lodos son orgánicos e inorgánicos. El lodo se puede bombear y tiene las propiedades de un líquido con una densidad inicial que disminuye con el tiempo.

Los lodos provienen no solo de los vertidos de los efluentes, sino también de los pre - tratamientos químico y biológico. Cada uno de estos procesos genera lodos con distintos grados de acumulación de contaminantes que requieren disposición y tratamiento adecuados. Hay tres tipos de lodos cuyas características son mostradas en la Tabla 6:

1. Lodos primarios de vertidos solamente homogeneizados
2. Lodos primarios de vertidos homogeneizados tratados químicamente.
3. Lodos secundarios (biológicos)

Tabla 6. Características de los tipos de lodos

Característica	Tipo de lodo		
	1	2	3
kg de materia seca por TM de piel en bruto	120	140	Variable
Concentración de lodos (g/L)	20-50	15-40	10-20
Contenido de materia volátil (materia orgánica) %	45-55	30-35	Variable
Contenido de materia no volátil (minerales)%	45-55	65-70	Variable

Medidas de mitigación

Las alternativas de reducción de la contaminación por la industria del cuero van desde cambios en el proceso para obtener una disminu-

ción de la concentración de las sustancias químicas utilizadas o la reutilización de éstas, el uso de materiales “ambientalmente amigables” o el tratamiento de los efluentes para evitar el impacto ambiental. Los esfuerzos se dividen en dos tipos: aquéllos que intentan reducir el contenido de los contaminantes en los efluentes centrándose en el proceso mismo y buscando nuevas alternativas en la producción y, aquéllos que se dedican a remediar el impacto de los efluentes mediante el tratamiento de las aguas y lodos.

Tratamientos preventivos

Las tecnologías que cabe mencionar en este punto son las desarrolladas por:

- El Instituto Holandés o TNO
Busca la eliminación del uso de cal y conseguir la reducción del volumen del efluente. Emplea en el remojo CaCl_2 (1%) y MgO (0.4%) y en el pelambre Na_2S (1.8%) y NaOH (0.8%). Dura aproximadamente 31 horas y el problema es el costo de los reactivos. Se está utilizando esta tecnología en Holanda y EEUU.
- El Instituto Italiano
Realiza simultáneamente el remojo y el pelambre, utilizando NaOH (0,8%) y Na_2S (2,4%) en baño corto (agua 40%). Luego de 4 horas se agrega 250% de agua por 1 hora. El producto es un cuero algo rígido.
- Otras Alternativas
Para reemplazar el uso de sulfuros y reducir la cantidad de proteína soluble se usa aminas (*e.g.* dimetilamina) que produce un cuero de buena calidad pero muy costoso. Asimismo, los mercaptanos tienen la propiedad de oxidarse durante el proceso de pelambre reduciendo así la concentración de sulfuro; también el costo es muy elevado. Las enzimas, se estudian para un proceso que no destruya el pelo.

Para reducir el contenido de cromo en el efluente de curtido se puede proceder por vías clásicas, usando curtientes de cromo autobasificantes o con enmascaramiento orgánico. Es conocido el procedimiento con agotamiento integral de cromo desarrollado por Bayer

que busca eliminar la posibilidad de reducir el cromo libre en las operaciones posteriores al curtido con lo que se eliminaría una gran fuente de contaminación. En 1974, Bayer AG desarrolló el Baychrom 9000, un curtiente de cromo autobasificante provisto de componentes reticulantes, a base de ácidos carboxílicos polibásicos. Con este procedimiento es posible lograr baños residuales con menos de 1g de Cr_2O_3 por litro, por lo tanto la dosificación ha de hacerse con necesaria exactitud.

Se ofrecen distintas alternativas para las diversas etapas del proceso de curtido basándose en la experiencia del sureste asiático. Así,

Remojo

Los cloruros afectan el tratamiento de aguas. Para esto se propone tratar la piel con una cantidad baja de sal y combinarla con un anti-séptico aceptable (reduce el 50%) o una conservación sin sales, por ejemplo congelado o refrigerado (reduce 92%).

Encalado

Gran problema de materia suspendida, sulfuros y materiales nitrogenados. El encalado "Hair-save" se basa en la inmunización controlada de la cisteína del pelo, de manera que se destruye sólo los folículos del pelo no inmunizado. Disminuye los sólidos suspendidos en 73%, DQO en 40%, sulfuros 26% y N entre 43-56%. La depilación enzimática, que es una tecnología limpia, no agrega sulfuros, reduce el 30-50% del DQO. "Lime splitting" es una tecnología limpia que ahorra cromo en un 26%.

Desencalado y Bating

En el caso de usarse sulfato de amonio, los compuestos de mayor preocupación son el nitrógeno amoniacal y el sulfato. Una posibilidad es no usar amonio, con productos comerciales (ácidos orgánicos e inorgánicos, ésteres de ácidos carboxílicos, ácidos aromáticos, etc.) y productos de bating (componentes activos como enzimas proteolíticas sin sales de amonio), con lo cual se reduce en un 97% la cantidad de nitrógeno amoniacal del efluente. La alternativa es el desencalado con

dióxido de carbono que neutraliza la cal y solubiliza las sales de calcio, reduciendo en 90% el nitrógeno amoniacal, 74% N orgánico y 92% de sulfatos.

Curtido con cromo

El curtido de alto agotamiento reduce aproximadamente el 33% de cromo y el 38% de sulfuro. El reciclaje y reuso incrementan la utilización de cromo de un 70 a un 95% y disminuye la descarga de cromo de 2 – 5 kg /TM a 0.1 – 0.25 kg/TM, disminuyendo también sulfuros de 30-55 kg/TM a 10-22 kg/TM. Las técnicas de recuperación y reciclado también reducen la descarga de cromo de 2 – 5 kg/TM a 0.1 – 0.5 kg/TM.

Post curtido

El 50% del cromo se libera durante el recurtido, 20% durante el teñido y 30% durante el aprestado. Un proceso exhaustivo de curtido puede reducir las descargas de cromo de 0.7 kg/TM a 0.1-0.4 kg/TM. En los procesos que emplean polímeros acrílicos para la fijación de cromo en la neutralización, las descargas se pueden reducir a 0.27 kg/TM. Para reducir la concentración de cromo en los lodos en base seca de 1000 ppm a 300-800 ppm es bueno separar el efluente de post-curtido y precipitar el cromo con álcalis. Además las fibras y polvos de cuero deben separarse para disminuir la carga de cromo en el efluente a 0.1 kg/TM y contribuye a una reducción de sulfuros a 1-2 kg/TM. En el proceso de recurtido se usan resinas de úrea-formaldehído o melanina-formaldehído en las que el amonio funciona como un penetrador de tintes cuando se utilizan polímeros acrílicos en la neutralización y recurtido. Estas resinas de amonio pueden sustituirse por otros agentes, así, la cantidad de nitrógeno amoniacal se puede reducir de 0.3-0.5 kg/TM a 0.1-0.2 kg/TM. Además, en estas etapas se recomienda evitar compuestos orgánicos con valores elevados de DQO y DBO, compuestos orgánicos con limitada biodegradabilidad como surfactantes epoxidados, agentes «fatliquoring», basados en parafinas cloradas, bencidinas y otros tintes azo que pueden reducirse a aminas carcinogénicas, y tintes con metales pesados.

Para minimizar el impacto de los polímeros del acabado y de los pigmentos, se recomienda un control adecuado de la maquinaria utilizada y un apropiado sistema de separación de aguas. Asimismo, evitar que los pigmentos contengan metales pesados u otros productos restringidos.

Como alternativas al sistema tradicional de curtición al cromo se han probado compuestos alternativos o se han hecho variaciones de los complejos de cromo para mejorar la fijación en cueros y pieles. Ya se han patentado las oxazolidinas usadas como nuevo tipo de agente curtiente y se han estudiado también complejos organometálicos de aluminio y formiato básico de aluminio con ácido policarboxílico. Sin embargo, a pesar de las desventajas del curtido al cromo, se ha demostrado que muchas de las alternativas resultan deficientes o tienen otras desventajas en cuanto a su aceptabilidad desde el punto de vista ambiental o en lo relativo a su comportamiento. El aluminio contenido en las descargas de residuos, por ejemplo, puede ser más tóxico para la vida acuática que el cromo que se procura reemplazar.

El impacto ambiental del curtido al cromo se puede minimizar considerablemente mediante la remoción de los complejos no iónicos y aniónicos menos activos del complejo de cromo comercial, la modificación del complejo cromo con poliamida, la aplicación del proceso LASRA Thrublu de curtido al cromo sin piquelado y la reducción de un 70% del sulfato de sodio en los reactivos de cromo comerciales. Se investigó la curtición comenzando con un pH alto para que, luego del descalcado y del rendido, los complejos aniónicos y no iónicos pudieran reaccionar. En un período muy corto, debido a la acidez residual del agente curtiente básico de cromo, el pH va a bajar de 3 ó 4, y los complejos catiónicos habrán sido absorbidos por la piel, lográndose un alto grado de absorción de cromo. Dado que el pH bajaría gradualmente de un alto nivel a un nivel bajo, puede no requerirse basificación ni enmascaramiento. Naturalmente, el proceso funcionaría en la dirección opuesta al proceso convencional de curtición al cromo, pero ofrecería la posibilidad de utilizar agentes convencionales.

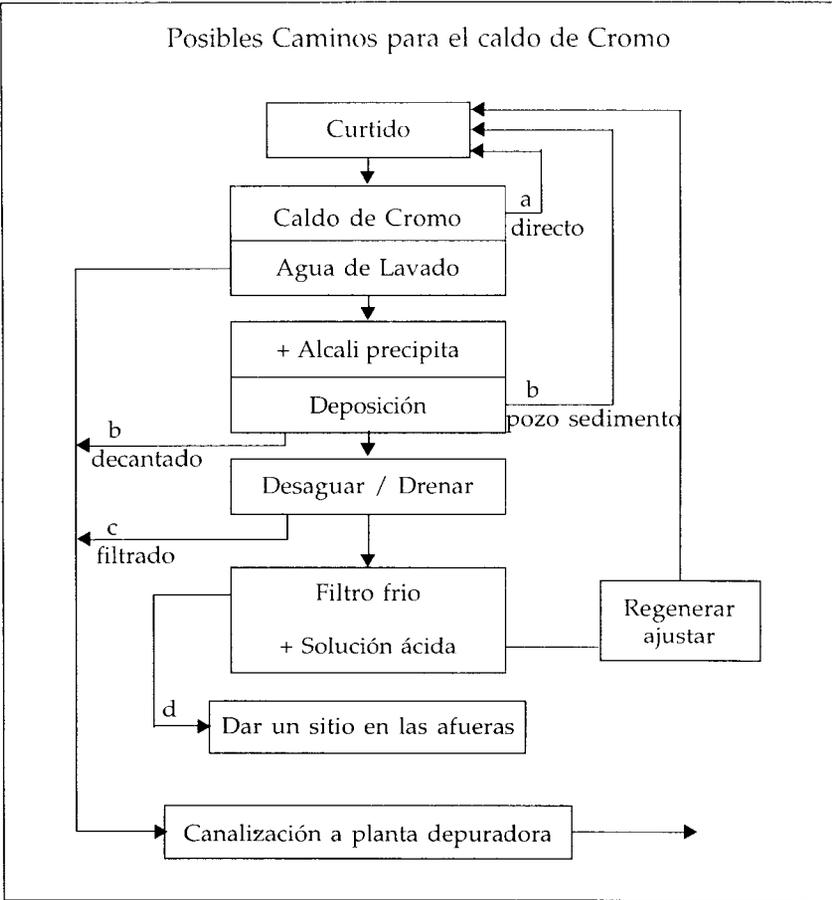


Figura 1. Posibles caminos para el cromo

Las principales características de este sistema de curtido son:

- Sin piquelado
- Curtido al cromo a alto pH luego del desencalado
- Sin enmascaramiento ni basificación

Las principales ventajas del sistema son:

- Rápido agotamiento del cromo
- Curtido rápido
- Un cuero más lleno con flor fina
- Mejor resistencia a la tracción y al desgarramiento
- Mínimo impacto ambiental debido al aprovechamiento del cromo y el no uso de sal de piquelado

Reciclado de los baños de curtido

Los aspectos científicos y técnicos del reciclado de cromo en baños residuales de curtido han sido muy estudiados. Este sistema consta de pocos equipos y no complicados. El licor residual es recolectado de los fulones, es percolado, almacenado en recipientes que permiten la sedimentación de las partículas sólidas y la floculación de las grasas. Luego el licor puede ser utilizado como tal o activado mediante adición de ácido, enmascarantes, y sal si fuera necesario. Este licor puede ser usado para precurtiente en el baño de piquel, licor de curtido luego de eliminarse este baño y como agua de dilución del dicromato de sodio en la planta de reducción (ver Figura 1).

Tratamientos correctivos

El pre-tratamiento consiste en la neutralización, eliminación de sulfuro, precipitación de cromo, separación de sólidos y carbonatación. Como consecuencia, se reduce el pH de los residuos con alto grado de alcalinidad, además, este ajuste puede mejorar las fases posteriores al tratamiento, incluidas la remoción de cromo, precipitación de proteína/cal y prevención de la eliminación sulfuro de hidrógeno. Luego se procede a la limpieza completa. Consiste en un conjunto de técnicas que permite la separación de partículas en suspensión. Las etapas que siguen son coagulación, floculación, decantación y equalización

Los tratamientos biológicos consisten en el tratamiento del agua residual favoreciendo el crecimiento de bacterias que se reúnen en películas o flóculos que retienen la contaminación orgánica y se alimentan de ella. Si el proceso biológico se lleva a cabo en ausencia de oxígeno (medio anaerobio) el carbono es reducido a metano, el nitrógeno a amoníaco y el azufre a sulfuro de hidrógeno dando un olor pestilente.

En un proceso aeróbico se produce CO_2 , nitrato y sulfato. Es conocido el empleo de lechos bacterianos, fangos activados y estanques de aireación (lagunas de oxidación o estabilización).

Son conocidos los tratamientos avanzados de residuos que incluyen procesos fisicoquímicos como el proceso Chappel. Durante este proceso los efluentes de curtiembre se dividen en dos grupos y reciben tratamiento químico separado; el primer grupo es tratado con una solución ácida y el segundo con una solución básica. Después de que los dos grupos se juntan, se les conduce a una serie de tanque de sedimentación con agitadores que producen la mezcla del lodo con las aguas residuales y promueven la floculación y sedimentación de los contaminantes. Las aguas finales se filtran en un filtro múltiple o de arena y se descarga.

Los licores vegetales del curtido se extraen de las aguas residuales y se tratan mediante la aplicación de diversas técnicas de control de pH y la adición de polielectrolitos catiónicos. Después que los agentes de curtido se han sedimentado se retira el lodo para ser deshidratado y dispuesto. De esta manera se controla el color de los efluentes líquidos.

Es una práctica común el tratamiento con carbón activado. El carbón activado en polvo se mezcla con el efluente para formar una pasta aguada, esta pasta se agita para lograr el máximo contacto del carbón con los contaminantes de las aguas residuales. El carbón agotado se filtra y se sedimenta. La adición de carbón activado en polvo mejora la remoción de sustancias tóxicas y contaminantes orgánicos, disminuye los sólidos del efluente y proporciona una calidad más uniforme y consistente que el tratamiento biológico por si solo. También puede emplearse columnas de carbón activado granular. A menudo este proceso es considerado más efectivo que el tratamiento biológico ya que no se ve afectado por sustancias tóxicas, es menos sensible a cambios de temperatura y logra disminuir DQO y DBO; lamentablemente requiere una fuerte inversión de capital.

La filtración múltiple es empleada para retirar sólidos suspendidos y separar sólidos residuales biológicos e inertes. Los filtros múltiples utilizan materiales con diferentes densidades desde partículas de gran tamaño hasta pequeñas partículas en el fondo del filtro.

Elección del método de depuración

Una vez que se conoce los parámetros de los efluentes es posible decidir el tipo de tratamiento. Los puntos claves para determinar la técnica son: volumen, destino final y disponibilidad de espacio y tiempo.

Todo tratamiento debe comenzar con una separación de la materia gruesa en suspensión y la desulfuración y homogeneización de los vertidos. A partir de este momento se debe optar entre un tratamiento químico, biológico o mixto. Por eso, es importante saber el contenido de tóxicos que puede impedir un tratamiento biológico. Cuando el $DBO/DQO > 0,6$ es fácil realizar un tratamiento biológico con buenos resultados sin necesidad de siembra de microorganismos, pues éstos se desarrollan espontáneamente. Si DBO/DQO está entre 0,3 y 0,6 es posible un tratamiento biológico sólo con microorganismos adaptados, lo que obliga a una siembra periódica. Si $DBO/DQO < 0,3$ no se recomienda un tratamiento biológico inmediato. Los agentes que inhiben los procesos biológicos son la sal y los tensoactivos iónicos, así como los colorantes y plaguicidas, acrilatos y compuestos fenólicos. La sal dificulta, no impide, los procesos biológicos si está en concentraciones entre 7 a 10 g/L.

La velocidad de degradación de la carga biodegradable nos dará una idea del tiempo de retención. Se intuye de la relación $(DBO_{20} - DBO_5) / DBO_{20}$, comprendida entre 0 y 1, que valores próximos a 0 indican tiempos de retención pequeños, mientras que valores cercanos a 20 indican largos periodos de retención.

La relación entre los nutrientes es otro factor que se debe controlar. La relación $DBO:N:P$ deberá ser 100:5:1. La falta de nutrientes se compensa con la adición de fosfato sódico, úrea o mezcla de aguas residuales urbanas, pero esto puede representar un costo adicional. Por último, el área ocupada por el tratamiento biológico es superior a la necesaria para un tratamiento químico, a veces hasta 5 veces superior.

Consecuencias de la contaminación

Toxicidad del cromo

A pesar de que el cromo es esencial en cantidades del orden de los miligramos para los seres humanos en su estado de oxidación III, como

cromo VI es tóxico y un carcinógeno reconocido. El cromato es mutagénico en sistemas celulares de mamíferos y bacterias, y existe la hipótesis de que la diferencia entre sus estados de oxidación se explica con el modelo de ingestión-reducción para la carcinogenicidad de Connet y Wetterhahn (Figura 2). El cromo III, al igual que el ion férrico, es fácilmente hidrolizable a pH neutro y extremadamente insoluble. A diferencia del Fe^{3+} , sufre intercambios de ligandos extremadamente lentos. Por ambas razones, el transporte de cromo III en células puede esperarse que sea extremadamente lento a menos que esté presente como complejos específicos. Por ejemplo, se ha reportado que el transporte de cromo III en células bacterianas es rápido cuando el hierro es reemplazado por cromo en los mediadores de ingestión de hierro sideróforos. Sin embargo, el cromato cruza fácilmente la membrana celular y entra en la célula, así como lo hace el sulfato. Debido a su alto poder oxidante, el cromato se reduce dentro de los organelos para dar cromo III, el cual se une a moléculas pequeñas, proteínas y DNA, dañando estos componentes celulares.

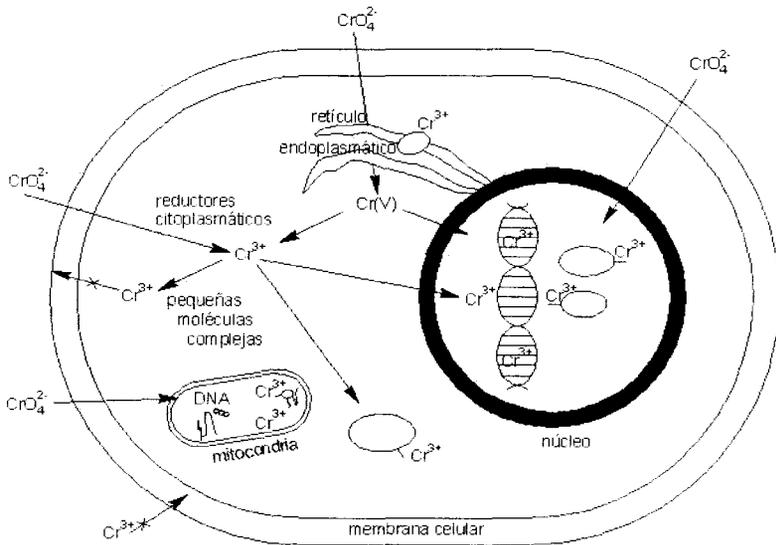


Figura 2. Difusión celular del cromo

El contenido normal de cromo en los desechos se ha reportado entre 5 a 3,000 mg/kg. Es muy tóxico para las cosechas; se ha demostrado que pequeñas cantidades de cromo en especial hexavalente, es tomado por la planta de los nutrientes y almacenado en las frutas. La reducción del cromo VI a cromo III ocurre espontáneamente a pH neutro y rápidamente en presencia de desechos orgánicos. Bajo condiciones oxidantes ocurre simultáneamente con la nitrificación.

Se ha reportado que cromo III afecta el ciclo de la glucosa, enlaza fuertemente albúminas del plasma e interactúa con el manganeso en el ciclo de la glucosa. El ácido ascórbico oral reduce el cromo VI a III y reduce el daño en el tracto intestinal. El cromo es eliminado por la orina en un 80% . El grado de absorción en su forma trivalente es de 0,1 a 1,2 % por un factor de tolerancia de glucosa del 25%. Se han visto casos de envenenamiento sistemático por exposición a cromo siendo el principal daño en el cuerpo la necrosis tubular. Según la Academia de Ciencias de la ONU, la toxicidad en mamíferos puede ser crónica con cromo VI por beber agua con concentraciones mayores que 5 ppm. Por encima de 25 ppm se aprecia cambios en la apariencia histológica después de 6 meses. La dosis letal es de 75 mg de cromato de sodio si es suministrado por vía intravenosa. Los trabajadores que manipulan cromo VI desarrollan úlceras en las membranas mucosas y dermatitis de contacto, algo que no produce el cromo III.

Toxicidad de los compuestos aromáticos

Los compuestos aromáticos y fenólicos pueden ser oxidados en el organismo por el citocromo P-450 de manera que pueden formar parte del DNA en la etapa de replicación al engañar a las proteínas responsables de esta tarea. De esta manera, se alteran la transducción y síntesis de proteínas, originando la destrucción de la célula.

Efectos sobre la calidad del aire

Las curtiembres son conocidas por su olor desagradable. Se genera sulfuro de hidrógeno, proveniente de los efluentes que contienen sulfuros y por la degradación anaeróbica de los efluentes en los tanques de sedimentación (ver Tabla 7). Además hay emisión de amoníaco y vapores de solventes, que no sólo son fuente de mal olor sino que son sustancias nocivas.

Efecto sobre el alcantarillado y plantas de tratamiento de aguas residuales

Provocan incrustaciones de carbonato de calcio y gran deposición de sólidos en las tuberías. La presencia de sulfuros y sulfatos acelera el deterioro de materiales de concreto o cemento. Además puede interferir con el proceso de tratamiento biológico de la planta.

Tabla 7. Concentración de sulfuro de hidrógeno en el aire y su efecto sobre la salud humana.

Concentración	Efecto
Aproximadamente 0.1 ppm	Umbral olfatorio
Menos de 10 ppm	Sin señales de intoxicación
100-500 ppm	Irritación de los ojos y de las vías respiratorias
200-300 ppm	Grave intoxicación local de las mucosas con signos generales de intoxicación luego de 30 minutos.
300-700 ppm	Intoxicación subaguda de las mucosas
700-900 ppm	Grave intoxicación, muerte después de 30-60 minutos
1000-1500 ppm	Desmayo y calambres, muerte después de pocos minutos.

Efectos sobre los suelos y los cuerpos de agua

Si bien un efluente tratado puede ser beneficioso para la irrigación agrícola, debe ser muy bien controlado para evitar el daño en la estructura del suelo, la disminución de la productividad agrícola y la aceleración de la erosión. La contaminación de los cuerpos de agua disminuye el valor de su uso para bebida o con fines agrícolas e industriales y, sobretodo, afecta la vida acuática por disminución del oxígeno disuelto. En el caso de las aguas subterráneas, el problema es más serio, porque su autodepuración es lenta. Es causa de salinidad en las aguas subterráneas debido a la alta concentración de cloruros.

Algunas enfermedades pueden ser transmitidas por los animales, una de ellas es el Antrax. El *Bacillus anthracis* es muy resistente a deshidratación y altas temperaturas, algunos individuos pueden estar latentes hasta por 12 años o más. Los efluentes de curtiembre son vectores de su distribución en los campos de cultivo. Este bacilo ataca generalmente ovejas, cabras, caballos y cerdos. La infección en humanos ocurre por contacto con la piel o productos de animales infectados. El contacto puede ser cutáneo, inhalación de polvo que contenga las esporas o por alimentos, también por animales succionadores de sangre.

En Pakistán existen cerca de 600 curtiembres, muchas ubicadas en parques industriales. En este país se produce cerca de 5,8 millones de cueros de res y 35 millones de cuero de cabra. La ciudad de Kasur, ubicada 55 km al sur de Lahore, es el peor ejemplo de desastre por contaminación ambiental debida a curtiembres. En esta ciudad existen cerca de 200 curtiembres, la mayor concentración en número del país. Se acumula 9000 m³ de efluentes líquidos y 100-150 ton/día de desperdicios sólidos procedentes de las curtiembres.

Un estudio de impacto ambiental atribuyó la contaminación del agua subterránea a los efluentes de curtiembre, aguas de desechos y aguas estancadas. Se registró desórdenes respiratorios, infecciones a la piel y enfermedades relacionadas, diarrea, disentería, cólera y tifoidea. El reporte indica que hay más gente es hospitalizada por casos de cáncer en Kasur que en cualquier otra ciudad de Pakistán. Actualmente existe un programa de las Naciones Unidas con el gobierno local para salvar esta ciudad (KEIP). Este programa comprende la evacuación de efluentes de curtiembres, implementar mejor las fábricas, disponer de un sistema adecuado de colección y drenado de efluentes, reconstrucción de los drenajes dañados por los restos sólidos, plantas piloto para tratamiento de desechos y monitoreo constante de la salud.

En Tamil Nadu, India, las concentraciones de cromo encontradas fueron de 2-4% (20,000-40,000 mg/kg) en el desagüe de curtiembre, agua que es luego utilizada para riego agrícola. Tamil Nadu tiene el 55% de las curtiembres de la India, que produce en total el 10% del cuero mundial y emplea aproximadamente a 2,3 millones de personas. También existe ya un plan para recuperar esta ciudad.

99 *Tabla 8. Parámetros Mínimos para los efluentes de Curtiembre en Diferentes Países*

País	pH	T °C	Sólidos mg/L	Sólidos mg/L	DBO ₅ mg O ₂ /L	DQO mg/L	S ²⁻ mg/L	Cr tot. mg/L
Argentina	5.5-10.0	45	-	0.5	50	20	1	2
Australia	6.0-9.0	45	60	-	40	-	-	0.3
Brasil	5.0-9.0	30	-	-	60	-	1	2.5
China	6.0-9.0	-	-	200	-	150	300	1.5
Egipto	6.5-9.0	-	-	200	-	500	100	1
Francia	5.5-8.5	30	30-100	-	40-200	-	2	1
Alemania	6.0-8.5	-	20-25	-	20-25	200	1	1
Holanda	6.5-8.5	30	80	-	5	-	-	0.05
EE.UU.	5.0-9.0	-	60	-	40	-	-	1
India	5.5-9.0	40-45	100	-	30	250	2	2
Italia	5.9-9.5	30-35	40-80	-	40	160	1	2
Japón	5.0-9.0	-	300	-	160	160	2	2
Reino Unido	5.0-9.0	25	30-50	-	20-30	-	1	1-2
Venezuela	6.0-9.0	-	60	-	60	350	0.5	2
Pakistán	6.0-9.0	40	200	-	80	150	1	1

Se ha detectado un pequeño pero significativo aumento en la cantidad de aberraciones cromosómicas en trabajadores de dos distintas áreas del curtido, la de tambores y la de acabados, siendo mayor la de tambores (remojo-curtido). Por otro lado, se observó una mayor tendencia a desarrollar cuadros de cáncer pulmonar, leucemia y cáncer nasal en trabajadores italianos de la curtiembre, en relación a los de otros sectores tomando muestras de fumadores y no fumadores. Un estudio hecho en Escandinavia sobre la mortalidad de curtidores desde 1873 hasta 1960 muestra un notable incremento de cáncer de estómago y un significativo incremento de muertes por cáncer de páncreas.

En la Tabla 8 se ha resumido los parámetros que caracterizan los efluentes de curtiembres en diversos países. Esto permite hacer una comparación entre ellos y explica también los grados de deterioro ambiental en dichos países.

La industria curtiembre en el Perú

En el Perú, la industria curtiembre está más desarrollada en los departamentos de Lima, La Libertad y Arequipa. Recientemente se ha promulgado la Resolución Ministerial N° 026-2000-MITINCI/DM sobre protocolos de monitoreo de efluentes líquidos y emisiones atmosféricas, que regula de manera general los procedimientos de monitoreos. Se espera la publicación del Decreto y Guías que regulen específicamente el monitoreo de efluentes de curtiembre. Sin embargo se debe empezar por una toma de conciencia de los industriales, y un enfoque real y global del problema por parte de las autoridades.

Tabla 9. Proporciones de residuos generados en Lima, en 1993

Sectores Industriales	% de Residuos
Metalurgia	68,7
Metales comunes	11,0
Imprentas	10,6
Refinerías	6,0
Textilerías / Curtiembres	2,0
Otros	1,7
Total	100,00

BIBLIOGRAFÍA

1. *Qui. nica técnica de tenería*, Igualada, Barcelona 1985.
2. *ABC de la curtiembre*, Curtido al cromo, BASF, edición interna, Ludwigshafe
3. *ABC de la curtiembre*, Curtido vegetal, BASF, edición interna, Ludwigshafe
4. *Tecnología del cuero*, N° 33, Organo de la Asociación Argentina de Químicos y técnicos de la Industria del Cuero, Año 8, N° 33, jun 1998.
5. *Ökologische Probleme der Lederindustrie*, Bibliothek des Leder, Leiedelotte Feike, Hammburg 1994.
6. *Enciclopedia tecnológica química*, Kirk-Othmer, p. 118-138
7. *Enciclopedia de tecnología química*, Ullman, T. XII, p. 672-678; T. XIII p. 680-715; T. XIII, p. 457-522.
8. *Bioinorganic chemistry*, Bertini, Gray, Lippard, Valentine, University Science Books, 1994
9. *Curtición al cromo y ecología*, Dr. W. Luck, Bayer Farben, revue., N° esp. 17, p. 40-53.
10. *Efluentes de curtiembre II: Reutilización de los licores de pelambre*, C.S. Cantera, A.R. Angelinetti, L. Michelson. Buenos Aires: INTI, 1980, p. 17. Presentado en el VI Congeso Latinoamericano de Químicos del Cuero
11. *Recuperación de cromo de licores residuales; práctica industrial de una curtiembre de pieles vacunas que procesa 100 Tn/día*. J. Vélez, Buenos Aires; s.n. 1981, p. 10; Presentado en el Congreso de la Unión Internacional de la Asociación de Químicos y Técnicos del Cuero, 17, Bs. As. , 2-6 nov. 1981.
12. *Water pollution in tannery effluent*, Remaswamy, Padmini; Krisschnamurthy, U.S., Journal of American Leather Chemist Asociation; 75 (200-10), 1980. Illust. Tabs.
13. *Sales de cromo trivalente (I): Materia prima indispensable en el curtido de pieles*, Cado, O.A., Tamasi, O.A. Cuero; 30-1, abr-jul., 1993.
14. *Environmental guidelines for hides and skins industry*, Anmad, Y., Nairobi, UNEP; 1982, p. 23, Tabs.
15. *Tecnologías que reducen el consumo de insumos químicos y la carga contaminante de los efluentes de curtiembre*, Cantera, C., Angelinetti, A.R.; Buenos Aires, INTI-CITEC; 1980, p. 19, Illus. Tabs.

16. *Tannery pollution in Tamil Nadu*, Muthu, P.; *Waterlines, Journal of Appropriate Water Supply and Sanitation technologies*; 11(1): 6-8, 1992. Illus. Tabs.
17. *Epidemics of lung tumors in Biella tannery*, Bonassi, S., Merlo, R., Puntoni, R., Bottura, G.; *Epidemiol. Prev.* 12: 25-30 (1990), Abst.
18. *Chromosomal aberration analysis of workers in tannery industries*, Sbrana, I., Caretto, S., Battaglia, A.; *Mutat. Res.* 260: 331-336 (1991), Abst.
19. *Epidemiologic studies on carcinogenic risk and occupational activities in tanning, leather and shoe industries*, Seniori Constantini, A., Merler, E., Saracci, R.; *Med. Lav.*: 184-211 (1990), Abst.
20. *Chromosome aberrations in workers at a tannery in Iraq*, Hamamy, A.H., Al-Hakkak, Z.S., Hussain, A.F.; *Mutat. Res.* 189: 395-398 (1987), Abst.
21. *Cancer mortality among leather tanners*, Edling, C., Kling, H., Flodin, U., Axelson, O.; *Br. J. Ind. Med.* 43: 494-496 (1986), Abst.
22. *Mortality of chrome leather tannery workers and chemical exposures in tanneries*, Stern, F., Beamont, J., Halperin, W., Murthy, L., Hills, B., Fajen, J.; *Scand. J. Work. Environ. Health* 13: 108-117, (1987), Abst.
23. *Kasur tanneries pollution control project*; <http://www.syberwurx.com/ashraf/>
24. *Chromium contamination of soils by tannery wastes*; <http://www.adl.soil.csiro.au/adl/research/tannery/tannery.htm>
25. Bioavailability of Cr(III) in tannery sludge; <http://www.msi.ucsb.edu/msilinks/CRC/CRCtexts/Toxics/ucsc2.html>
26. *Turkish action highlights toxic outflows*; Greenpeace International 1997 Annual Report; <http://www.greenpeace.org/report97/toxics.html>
27. *La industria de la curtiduría y el ambiente. Sistema de Control de la contaminación*, CEPIS, Lima, Perú 21/06/2000.
28. *Hazardous metals in the Environment*, M. Stoeppler, Elsevier Science Publisher B.V., 1992, Netherlands.
29. Resolución Ministerial N° 026-2000-MITINCI/DM, *El Peruano*, Lima 28 de febrero de 2000, p. 184200-184219.
30. Decreto Supremo N° 019-97-MITINCI, *El Peruano*, Lima, miércoles 1 de octubre de 1997, p. 153045-153051.

