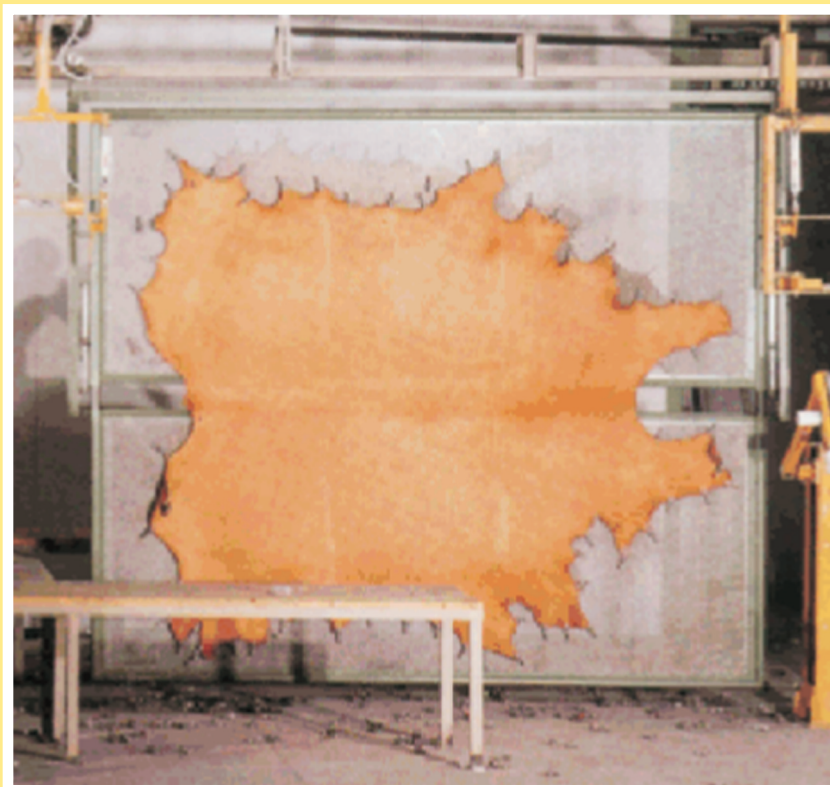


Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector de curtidos



MINISTERIO
DE MEDIO AMBIENTE

DIRECCIÓN GENERAL
DE CALIDAD
Y EVALUACIÓN AMBIENTAL

Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del sector de curtidos



2003

EQUIPO DE TRABAJO Y REDACCIÓN:

Directora del equipo:

- Carmen CANALES CANALES. Mº de Medio Ambiente

Coordinador técnico:

- Antoni RIUS I CARRASCO. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Igualada. Escuela de Curtidos

Colaboradores:

- Albert AVELLANEDA BARGUÉS. Dirección General de Calidad Ambiental. Generalitat de Catalunya
- Esther MONFÁ OBACH. CEMA (Centro para la Empresa y el Medio Ambiente). Generalitat de Catalunya.
- Sonia SILVA SEGOVIA. TRAGSA
- Miquel VILA. Igualadina de depuració i recuperació, S.L.
- Pere CARLES. Grup Carles, gestió i projectes
- Xavier MARGINET. Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA).
- Miquel FERRER. M.F.Tecnima, S.L.
- Jaume SOLER. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Igualada. Escuela de Curtidos.

Edita: Centro de Publicaciones
Secretaría General Técnica
Ministerio de Medio Ambiente ©

I.S.B.N.: 84-8320-255-7
NIPO: 310-03-059-6
Depósito Legal: M-54355-2003
Imprime: Gráficas Deva S. L.

Impreso en papel reciclado

PRESENTACIÓN

El Ministerio de Medio Ambiente se propuso realizar un intercambio de información sobre Mejores Técnicas Disponibles en España en algunos sectores, como ayuda para el otorgamiento de la Autorización Ambiental Integrada, exigencia de la Ley 16/2002.

Iniciado como un foro meramente técnico para la definición y consideración de las (MTD), se ha transformado en una dinámica mucha más rica que ha permitido un nuevo y fructífero entendimiento entre las administraciones con responsabilidades ambientales y los sectores industriales. Este mejor conocimiento se está manifestando en una responsabilidad compartida y en la adopción de compromisos de mejora del medio ambiente adquiriendo una mayor concienciación con los problemas planteados y el equilibrio necesario para alcanzar el desarrollo sostenible. Fruto de esta dinámica, es esta **Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de Curtidos**.

Esta guía constituye la continuación de la serie, que el Ministerio de Medio Ambiente inició con la publicación de la Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España de Fabricación de Cemento, de acuerdo con lo establecido en la Ley 16/2002 de 1 de julio, y en colaboración con los representantes de las CC.AA., de los sectores industriales y de centros tecnológicos de reconocido prestigio.

El objetivo de estas guías no es sólo dar cumplimiento a un requisito legal, sino disponer de documentos sobre las Mejores Técnicas Disponibles que sean de utilidad tanto para la administración ambiental competente como para el sector curtidos, teniendo en cuenta las particularidades de la industria de curtidos en España y para el público en general que pueda conocer las particularidades de los procesos de producción y su afectación medioambiental.

Es importante destacar la estrecha colaboración que todo el sector ha tenido en la elaboración de esta guía, teniendo en cuenta la estructura de este sector industrial, en muchos casos, de pequeña y mediana industria y por ello no afectados por la Ley 16/2002, sin embargo el interés mostrado en innovación tecnológica y mejora de procesos con el objetivo final de mejora ambiental ha implicado a todo el sector en España. Así esta guía constituye un vehículo idóneo de información para el sector curtidos, de manera que éste incluya desde el primer momento, en su estrategia empresarial, metodologías de mejora medioambiental continua permitiéndoles, si cabe, estar siempre en condiciones favorables de cumplimiento legislativo siendo competitivos.

Por último, hay que resaltar que estos documentos sobre las MTD a nivel nacional, no son el final del camino, sino el primer paso de una nueva forma de compromiso de mejora del medio ambiente enmarcado dentro de la estrategia general de desarrollo sostenible, ya que la necesaria actualización de los contenidos de las guías en función de los avances técnicos y tecnológicos, garantiza el trabajo en común entre la administración y la propia industria para la revisión continua de los documentos y dando así respuesta adecuada a los nuevos retos medioambientales.

Germán Glaría Galcerán
Director General de Calidad y Evaluación Ambiental
Ministerio de Medio Ambiente

ÍNDICE

PRÓLOGO	i
RESUMEN.....	iii
1. INFORMACIÓN GENERAL SOBRE EL SECTOR DE CURTIDOS	
1.1 Estructura del sector en España por Comunidades Autónomas	1
1.1.1 Distribución por CC.AA.....	3
1.1.2 Tipología de empresa por CC.AA	3
1.2 Evolución económica del sector en los últimos años	3
1.2.1 Evolución de las exportaciones españolas.....	5
1.2.2 La industria del curtido en Europa	6
1.2.3 Principales países productores mundiales	6
2. PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADAS	
2.1 Etapas de un proceso convencional de curtición	7
2.2 Procesos de curtición más usuales	20
3. NIVELES ACTUALES DE EMISIONES Y CONSUMO DE ENERGÍA Y MATERIAS PRIMAS	
3.1 Balance para un proceso convencional de piel ovina y vacuna	26
3.2 Balance para el proceso de curtición desglosado por etapas	29
4. LAS MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES EN EL SECTOR DE CURTIDOS	
4.1 Integración de MTDs en los procesos	35
4.2 Sustitución de productos químicos	46
4.3 MTDs para la gestión y tratamiento del agua	51
4.3.1 Gestión del agua	51
4.3.2 Tratamiento de las aguas residuales	52
4.4 MTDs para la gestión y tratamiento de residuos	53
4.5 Otros aspectos relacionados	54
5. MEDICIÓN Y CONTROL DE EMISIONES	
5.1 Sistemas de medida para controlar vertidos de aguas residuales	56
5.2 Sistemas de medida para controlar emisiones a la atmósfera	58
5.3 Sistemas de medida para controlar residuos	61
5.4 Valores límite en la normativa española y europea	63
5.5 Descripción del contenido del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes (EPER) para el sector.....	67

6. TÉCNICAS EMERGENTES EN EL SECTOR DE CURTIDOS

6.1	Conservación	69
6.1.1	Conservación a corto plazo con FLO-ICE	69
6.2	Pelambre y calero	70
6.2.1	Sustitución del sulfuro	70
6.3	Desengrase	71
6.3.1	Aplicación de fluidos supercríticos	71
6.4	Curtición	72
6.4.1	Proceso Thru-blu.....	72
6.4.2	Curtición orgánica	72
6.5	Acabado	73
6.5.1	Acabado libre de solvente.....	73
6.5.2	Acabado electrostático.....	73
6.6	Aplicación de las técnicas de membrana en varias fases del proceso	74
6.7	Utilización de enzimas en varias fases del proceso	75

PRÓLOGO

El objetivo de la Directiva Europea 96/61/CE «Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC)» es el de mejorar la gestión y el control de procesos industriales para conseguir un alto nivel de protección ambiental.

El artículo 3 de la Directiva establece que una de las herramientas fundamentales para conseguir el objetivo citado es la aplicación de medidas adecuadas para evitar la contaminación, principalmente a través de las Mejores Técnicas Disponibles (MTDs), (Best Available Techniques, BATs en inglés).

En el artículo 2(11) se definen las BATs como «la fase más eficaz y avanzada de desarrollo de las actividades y de sus modalidades de explotación, que demuestren la capacidad práctica de determinadas técnicas para constituir, en principio, la base de los valores límite de emisión destinados a evitar o, cuando ello no sea practicable, reducir en general las emisiones y el impacto en el conjunto del medio ambiente»¹.

La transposición de la Directiva IPPC a la legislación española mediante la Ley 16/2002 de 1 de julio de 2002, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, implica la obligatoriedad de considerar criterios medioambientales para la concesión de la autorización ambiental integrada o para su renovación.

Las actividades industriales afectadas se presentan en el Anejo 1 de dicha Ley. En la categoría 8.1 de este Anejo se encuentran las «instalaciones para el curtido de cueros cuando la capacidad de tratamiento supere las 12 toneladas de productos acabados por día»².

Teniendo en cuenta estas consideraciones el presente documento pretende ser una guía útil para las partes implicadas en los procesos relacionados con la autorización o renovación de la actividad de una industria, haciendo énfasis en las mejores técnicas disponibles para el sector.

En la elaboración del presente documento han participado especialistas medioambientales de las administraciones públicas, expertos del sector de curtidos español y de la Escuela Superior de Curtidos de Igualada.

La Guía se basa en el documento BREF «*Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins*. Marzo 2001» disponible, exclusivamente en versión inglesa, en la web de la oficina europea de IPPC (eippcb.jrc.es), y también teniendo en cuenta las consideraciones del documento «Estudio de aplicación de las Mejores Tecnologías Disponibles (MTDs) para el sector de curtidos. Febrero de 2001» (Ministerio de Medio Ambiente y CEMA).

¹ Fuente: DOCE nº L 257/26 de 10 de octubre de 1996.

² Fuente: BOE nº 157 de 2 de julio de 2002

La Guía está estructurada en los siguientes seis capítulos:

- Capítulo 1: información general sobre el sector curtidos.
Se describe la estructura, distribución y tipología de las empresas de curtidos en España, así como la evolución económica del sector en los últimos años.
- Capítulo 2: procesos y técnicas aplicadas.
Descripción del proceso para la obtención de piel acabada a partir de la piel o el cuero fresco. La piel acabada se utilizará posteriormente para obtener diversos artículos: bolsos, zapatos, confección, tapicería, etc.
En primer lugar se explican las etapas de un proceso de curtidos convencional, para posteriormente, describir las diferencias entre los diferentes procesos más usuales
- Capítulo 3: niveles actuales de emisiones y consumo de energía y materias primas.
En este capítulo se mostrarán los consumos de materias primas, energía y emisiones típicas para los procesos convencionales de fabricación de pieles ovinas y de vacuno, así como un cuadro resumen de las entradas (materias primas) y de las salidas (efluentes y residuos). También se discuten los balances para un proceso genérico desglosado por etapas de producción.
- Capítulo 4: mejores técnicas disponibles (MTDs) en el sector de curtidos.
En este capítulo se presentan las mejores técnicas disponibles para afrontar los problemas derivados de los consumos de recursos o de las emisiones que se producen durante el proceso. Estas técnicas se refieren a las alternativas a cada una de las etapas del proceso de curtición, las posibilidades de sustitución de los productos químicos o, la gestión y el tratamiento del agua y los residuos.
- Capítulo 5: medición y control de emisiones a la atmósfera.
En este capítulo se presentan los métodos para determinar los contaminantes más habituales en los efluentes de la industria de curtidos: en las aguas residuales, en los residuos y en las emisiones a la atmósfera. También se repasa la normativa vigente en España y Europa, y las necesidades emanadas del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPER) para el sector.
- Capítulo 6: técnicas emergentes en el sector curtidos.
En este capítulo se presentan las tecnologías que actualmente están en fase de desarrollo y se cree que en un futuro pueden ser beneficiosas para las industrias del sector curtidos.

RESUMEN

1. Información general sobre el sector de curtidos.

La industria de curtidos se localiza en España mayoritariamente en el área mediterránea. En el año 2001 en Cataluña, Comunidad Valenciana y Murcia se concentran más del 80% de las fábricas y del 85% de los trabajadores. En cuanto al tamaño de las industrias, el 80% tienen 50 o menos trabajadores, mientras que solamente el 7,5% contaban con más de 100 trabajadores.

Por lo que se refiere a la producción se observa que en el período 1994-2001 ésta se ha ido manteniendo entre los 45 y 50 millones de metros cuadrados. Se considera que aproximadamente el 70 % de la producción es de piel vacuna y el 30 % de piel pequeña. En cuanto a exportaciones hubo un descenso entre los años 1997 y 1999 debido a la caída en exportaciones a países asiáticos, pero posteriormente se ha recuperado debido fundamentalmente al incremento de las exportaciones a países de la Unión Europea.

2. Procesos y técnicas aplicadas.

El proceso para la obtención de piel acabada a partir de la piel o el cuero fresco puede dividirse en múltiples etapas, que a su vez pueden englobarse en cuatro fases: ribera, curtición, post-curtición y acabados.

Las etapas de ribera para un proceso convencional son las siguientes: remojo, pelambre, calero, descarnado y dividido. El objetivo de esta fase del proceso es el de limpiar el cuero, eliminar el tejido adiposo y el pelo, y regular el grosor de la piel al valor deseado.

Las etapas de curtición para un proceso convencional son las siguientes: desencalado, rendido, piquel y curtición. El objetivo de esta fase del proceso es degradar parcialmente la estructura de la piel para facilitar la penetración y fijación posterior de productos químicos, ajustar el pH al valor adecuado para la curtición, y estabilizar la estructura del colágeno mediante la adición de productos curtientes (los más frecuentes son sales de cromo o extractos vegetales). Además, para pieles ovinas también suele hacerse un desengrase después de piquel. Después de la etapa de curtición las pieles ya son estables y en este estado a la piel se la llama «wet-blue».

Las etapas de post-curtición para un proceso convencional son las siguientes: rebajado, neutralizado, recurtición, tintura, engrase, escurrido y secado. En este estado a la piel se la llama 'crust'. El objetivo de esta fase del proceso es ajustar el grosor finalmente deseado para la piel, conseguir las características de plenitud y color, y llevar la piel a un contenido de humedad adecuado.

Las etapas de acabado para un proceso convencional consisten en diversas operaciones mecánicas y/o la aplicación de diversos productos sobre la superficie para darle la textura y apariencia final deseada.

En función del tipo de cuero o piel de partida y del producto final que se desee obtener estas etapas comentadas se pueden realizar de diversas formas. Así nos podemos encontrar muchas variaciones del proceso convencional; los procesos más usualmente utilizados son los cuatro siguientes: piel vacuna curtida al cromo, piel vacuna curtida al vegetal, piel ovina para napa (sin lana) y piel ovina para ante lana (doble face).

3. Niveles actuales de emisiones y consumo de energía y materias primas.

Debido a la gran variedad de procesos que aplican las tenerías y de las características que presentan las materias primas y los productos que deben obtenerse, es muy difícil establecer cuantitativamente los consumos y emisiones del proceso de curtición. Lo más adecuado es establecer unos valores indicativos aproximados.

En el capítulo 3 se presenta un balance global para dos procesos: uno de curtición de piel vacuna y otro de piel ovina. Este balance es útil para disponer de unos márgenes generales.

Las principales entradas al proceso de curtición son la piel o cuero, agua, productos químicos y energía. El consumo de agua es muy variable de unas industrias a otras, pero por lo general oscila entre los 20 a 40 metros cúbicos por tonelada de piel vacuna y entre 130-250 litros por piel ovina. Los productos químicos que se utilizan son muy variados y en cantidades también muy variables; en general se puede considerar que se consumen de 400 a 900 kilogramos de productos por tonelada de piel.

Las principales salidas del proceso de curtición son, además de la piel acabada, las aguas residuales y los residuos sólidos. La cantidad de aguas residuales es muy variable, del mismo modo que el consumo de agua. Los principales impactos ambientales que ocasionan las aguas residuales son los elevados valores de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), las materias en suspensión (SS o MES), cromo (III) y sulfuros. El 70% de las aguas residuales se generan en las etapas de remojo, pelambre, calero, desencalado, rendido, y el 30 % restante en el piquel, curtición, neutralizado, recurtición y tintura. De estas etapas el pelambre es claramente la que contribuye de forma más importante. Por lo que se refiere a los residuos provienen de las etapas de descarnado, dividido y rebajado, así como de los lodos del tratamiento de las aguas residuales.

4. Las Mejores Técnicas Disponibles (MTDs) en el sector de curtidos.

La aplicación de las Mejores Técnicas Disponibles (MTDs) se focaliza en los siguientes aspectos:

- 1) Integración en los procesos: consiste en la optimización, mejora o sustitución de algunas etapas para conseguir reducir la carga contaminante de las aguas residuales, el consumo de agua o la generación de residuos.
- 2) Sustitución de productos químicos: consiste en utilizar productos químicos menos contaminantes o perjudiciales para el medio ambiente o las personas.
- 3) Gestión y tratamiento del agua: consiste en tomar las medidas adecuadas para disminuir el consumo de agua y/o reciclar las aguas de procesos cuando sea posible.
- 4) Gestión y tratamiento de residuos: consiste en prevenir, reducir, reutilizar o valorizar los residuos que se generan en el proceso de curtición.
- 5) Otros aspectos: administración y gestión adecuada de la empresa, prevención de la formación de olores y emisiones atmosféricas o su depuración, y control del consumo energético.

5. Medición y control de emisiones a la atmósfera.

Se describen los métodos para determinar los contaminantes más habituales en los efluentes de la industria de curtidos (aguas residuales, residuos y emisiones a la atmósfera). Para cada caso se describe la toma de muestras, su conservación y los procedimientos de análisis. Asimismo, se repasa la normativa vigente en España y Europa, y el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPER).

6. Técnicas emergentes en el sector de curtidos.

Las técnicas que actualmente están en fase de desarrollo y se cree que en un futuro pueden ser beneficiosas para las industrias del sector curtidos son las siguientes:

- Etapa de conservación:
conservación a bajas temperaturas (método flo-ice).
- Etapa de pelambre y calero:
sustitución del sulfuro por aminas o enzimas.
- Etapa de desengrase:
aplicación de fluidos supercríticos: CO₂.

- Etapa de curtición:
proceso thru-blu para conseguir un mayor agotamiento del cromo.
curtición orgánica con resinas poliméricas.
- Etapa de acabado:
acabado libre de disolventes.
acabado electrostático.
- Aplicación de técnicas de membrana en varias etapas del proceso, principalmente recuperación y tratamiento de efluentes.
- Utilización de enzimas en varias etapas: pelambre, rendido y desengrase.

1. INFORMACIÓN GENERAL SOBRE EL SECTOR DE CURTIDOS

El sector del curtido es uno de los sectores con más larga tradición en España, que ha pasado de unos métodos iniciales totalmente artesanales (que perduraron durante siglos) a la implantación de tecnologías modernas.

1.1. Estructura del sector en España por Comunidades Autónomas.

El sector del curtido de pieles se localiza mayoritariamente en el área mediterránea, en particular en las comunidades autónomas de Cataluña y la Comunidad Valenciana, que son las principales regiones productoras.

La figura 1 muestra la distribución geográfica de las empresas en España.



Fig. 1: Número de empresas por comunidades autónomas (datos del año 2001).

En 2001 el sector estaba distribuido geográficamente de la siguiente manera: un 41,2% en Cataluña, un 28,9% en la Comunidad Valenciana, un 11,8% en Murcia, un 5,7% en la Comunidad de Madrid y un 12,4% en el resto de España.

CC.AA.	Número empresas				Número trabajadores			
	1998	1999	2000	2001	1998	1999	2000	2001
Cataluña	110	105	91	87	3.700	3.250	3.363	3.256
C.Valenciana	70	64	62	61	2.098	1.900	1.870	1.845
Murcia	27	25	25	25	1.000	980	968	985
Madrid	17	16	16	12	322	230	230	156
Otras	31	31	29	26	880	930	968	880
TOTAL	255	241	223	211	8.000	7.290	7.399	7122

Tabla 1: Evolución del número de empresas y de trabajadores. Fuente: CEC-FECUR.

En el año 2001, el sector del curtido de la piel en España empleaba a 7.122 personas distribuidas en 211 empresas, lo cual supone una dimensión media de 33,75 trabajadores por centro. A pesar de que el número de empresas ha ido disminuyendo a lo largo de los últimos años (ver Tabla 1), se observa un aumento de número de trabajadores entre el año 1999 y el 2000; este dato (junto con el resto de la tabla 1) demuestra que el número de trabajadores por empresa ha ido aumentando lo cual, a su vez, indica una mayor desaparición de pequeñas empresas que de empresas mayores.

A pesar de todo, el sector del curtido continúa estando formado principalmente por pequeñas y medianas empresas de carácter familiar, siendo mayoritarias las empresas con un número de trabajadores dentro del intervalo de 1 a 10 trabajadores, al representar el 37,4% del total de empresas del sector.

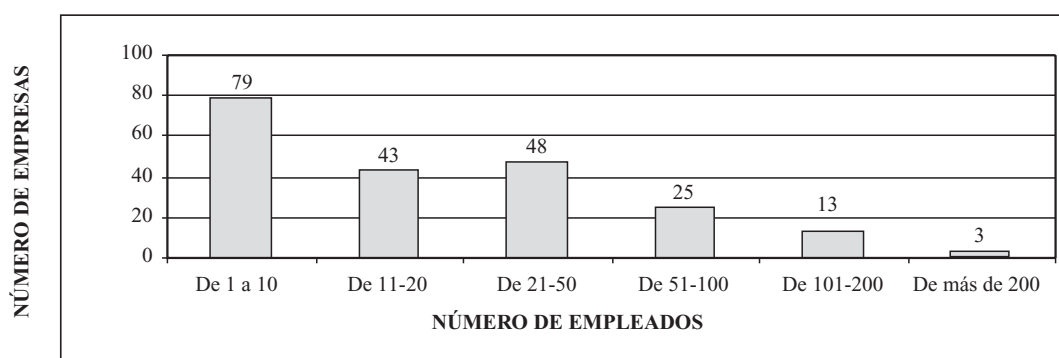


Fig. 2. Distribución de las empresas de curtidos por número de trabajadores (España, 2001).

Fuente: CEC-FECUR.

1.1.1. Distribución por Comunidades Autónomas

El sector del curtido emplea actualmente 7.122 personas, distribuidas por comunidades autónomas de la siguiente manera: Cataluña con 3.256 empleados es un 45,7% del empleo total en el sector, seguida de la Comunidad Valenciana con 1.845 empleados que constituye un 25,9%, Murcia con 985 empleados es un 13,8%, y, finalmente, los 1.036 trabajadores restantes pertenecientes principalmente a Madrid, País Vasco, Aragón y Cantabria, constituyen un 14,6% del empleo total del sector del curtido.

En cuanto a la dimensión media de las empresas por comunidades autónomas, Murcia es la Comunidad Autónoma con mayor número de empleados por empresa (39,4), seguida de Cataluña (37,4), la Comunidad Valenciana (30,2) y, por último, Madrid tiene el menor número de empleados por empresa (13). En el resto, la dimensión media está entorno a 34 trabajadores por empresa.

1.1.2. Tipología de empresa por Comunidad Autónoma

La estructura industrial del sector de curtidos se caracteriza por una gran concentración de empresas a lo largo del Mediterráneo. Los principales núcleos productores son: Cataluña, la Comunidad Valenciana, Murcia y Madrid. A continuación se detalla el tipo de curtido realizado en cada una de estas comunidades autónomas.

Cataluña: en Cataluña se observa una especialización diferente por comarcas. Así, en la comarca del Anoia se especializan en piel vacuna, en Osona en piel ovina, caprina y de conejo, en el Vallés Oriental no hay una especialización definida, y en el Pla de l'Estany se especializan en piel pequeña ovina y caprina.

Comunidad Valenciana: Valencia se dedica a la curtición de vacuno, caprino y ovino (principalmente en la zona de Canals); Castellón a la producción de vacuno, y Alicante a la producción de vacuno, porcino, ovino y caprino.

Murcia: Lorca se ha especializado en la piel vacuna destinada a la industria del calzado.

Madrid: básicamente especializada en piel ovina.

En la zona norte (País Vasco, Navarra, La Rioja y Castilla-León (Burgos) se encuentran implantadas diversas empresas con un volumen de producción importante de piel vacuna.

1.2. Evolución económica del sector en los últimos años.

En el gráfico de la Tabla 2 se observa la evolución de la producción total en España de los diferentes tipos de piel. En el año 1997 se puede observar un máximo de producción

con 49.750 miles de m². En los años posteriores, le corresponde al 1998 una producción total de 46.000 miles de m² y, un mínimo, en 1999 de 44.220 miles de m². Comparando el año 1997 con el 1999, tuvo lugar una disminución de la producción del 11,1%. También se observa una posterior recuperación en los años 2000 y el 2001.

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Producción (en miles de m ²)	47.800	46.025	48.265	49.750	46.000	44.220	49.150	49.050

Tabla. 2. Evolución de la producción de curtido total en España en el período 1994-2001

Fuente: CEC-FECUR.

Aunque la producción mundial de pieles en bruto ovina y caprina aumentó un 1,9% de media anual en la década 85-95, y que la previsión para el 1995-2005 es de un incremento del 1%, este crecimiento se localiza en los países en vías de desarrollo, con un crecimiento del 6 y 3,2% respectivamente para las dos décadas.

Los países desarrollados presentan tasas negativas de producción de materia prima, que en el caso de Europa, primer productor mundial de piel pequeña, fueron de un -1,8% de media en la década 85-95, con una previsión de un -0,2% de disminución anual para el período 95-05.

El problema más grave de este desplazamiento de la producción de piel y cuero hacia los países en vías de desarrollo, viene dado por el hecho de que un gran número de estos países ponen trabas a la libre exportación de piel y cuero (no acabado), lo cual provoca, por una parte un aumento de los precios de las pieles en los mercados internacionales, al disminuir de forma significativa la oferta de estas materias primas y por otra parte, una ventaja competitiva para los curtidores de estos países, ya que los precios de estas materias, al no estar sometidas a la ley de la oferta y la demanda, son artificialmente bajos.

Al problema del precio se le suma el de una calidad inferior de las pieles y cueros que vienen de países en vías de desarrollo. Como principales países productores de cueros destacan: Estados Unidos, UE, Rusia, China y la India. En cuanto a principales productores de pieles ovinas sobresalen: China, Nueva Zelanda, Australia e Irán. Y, por último, como principales países productores de pieles caprinas: India, China, y Pakistán. (Fuente: FAO – World statistical Compendium for raw hides and skins, leather and leather footwear, 2001 (1982-2000)).

1.2.1. Evolución de las exportaciones españolas

	1997	1998	1999	2000	2001
EUROPA	295.932	283.263	246.048	332.155	396.926
ASIA	159.310	50.437	65.516	75.818	71.136
AMÉRICA	29.870	34.871	30.267	41.891	39.198
ÁFRICA	5.836	4.417	4.291	6.497	17.568
OCEANÍA	295	331	307	643	475
TOTAL	491.243	373.319	346.429	457.461	525.303
UNIÓN EUROPEA	240.789	230.789	215.866	277.031	325.208
ESTE DE EUROPA	10.530	10.878	10.626	16.293	20.759
OTROS PAISES DE EUROPA	44.601	41.590	18.283	37.485	49.758

Tabla 3. Evolución de las exportaciones españolas de curtido acabado por áreas geográficas (Mil. eur.).

Fuente: CEC-FECUR.

En la tabla 3 se observa una disminución de las exportaciones españolas de cuero acabado entre los años 1997 y 1999, pero entre los años 1999 y 2001 se observa un fuerte incremento, debido al gran aumento de exportaciones de los últimos años hacia el resto de Europa (véase figura 4). La figura siguiente muestra, para el año 2001, las exportaciones españolas por continentes y por países europeos.

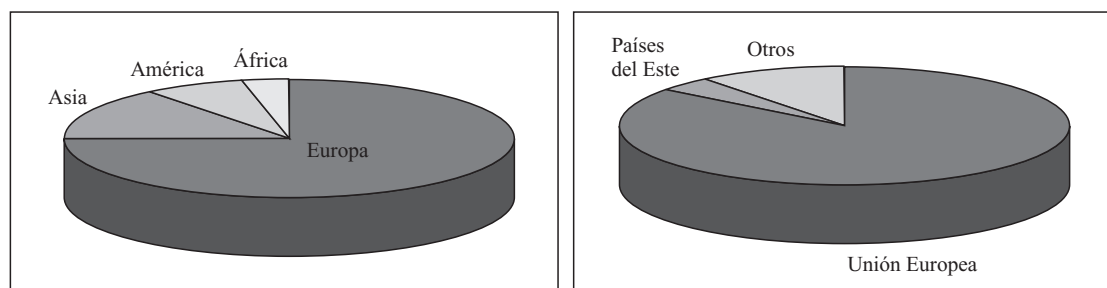


Figura 3. Exportaciones españolas por continentes y países europeos (año 2001).

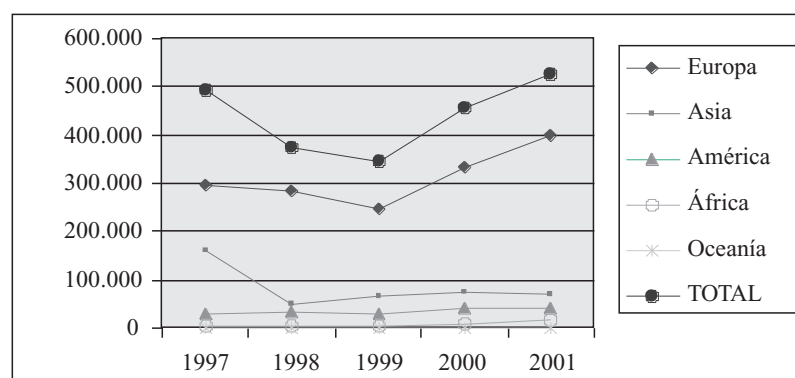


Figura 4. Evolución de las exportaciones españolas desde 1997 hasta 2001.

1.2.2. La industria del curtido en Europa

En el año 2000 en Europa hay un total de 2.866 empresas curtidoras (3.127 en 1997) que emplean a un total de 54.565 trabajadores. El volumen de negocio alcanzado por estas empresas en el año 2000 es de casi 9.600 millones de euros. La media de trabajadores en Europa es de 19 empleados por empresa, y el volumen de negocio medio es de 3,34 millones de euros por empresa.

Hay una alta concentración de estas empresas puesto que el 83,7% de ellas se localiza en Italia y emplean al 55,5% de los trabajadores europeos. Italia representa el 65,7% del total de volumen de negocio, destacando como líder en la industria de curtidos europea.

España es el segundo país en importancia dentro de esta industria, pero se sitúa a gran distancia de Italia. En España se sitúa el 7,8% de las empresas europeas, que dan empleo al 13,6% de los trabajadores europeos y que aportan un volumen de negocio del 13,4%. (Fuente: Aqeic. Boletín técnico, 1 enero-marzo 2002)

1.2.3. Principales países productores mundiales

Cabe resaltar, el aumento espectacular del papel ejercido por China en el mundo del curtido, ya que cuadriplica su producción, pasando de un 4% de la producción mundial de este tipo de piel en el año 90, al 15% en el año 96.

Por otro lado, Italia aún pasando a ocupar el segundo lugar de la producción mundial, consolida su cuota de mercado, al pasar del 12% en el año 90 al 14% en el año 96.

Entre los países que han perdido importancia en el panorama internacional del curtido, destacan la antigua URSS, que pasa de representar el 10,5% de la producción total al 6,3%, mientras que Japón reduce su cuota de mercado del 3,1% al 1,7%. España ve su producción disminuida en un 4-3,5%. Estados Unidos, por su parte, reducen cuota de mercado en un 15,2%, del 4,6% al 3,9%. (Fuente: FAO – World statistical Compedium for raw hides and skins, leather and leather footwear, 2001 (1982-2000)).

2. PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADAS

En este capítulo se describe el proceso para la obtención a partir de la piel o el cuero fresco de una piel curtida. Esta se utilizará posteriormente para obtener diversos artículos: bolsos, zapatos, confección, tapicería, etc.

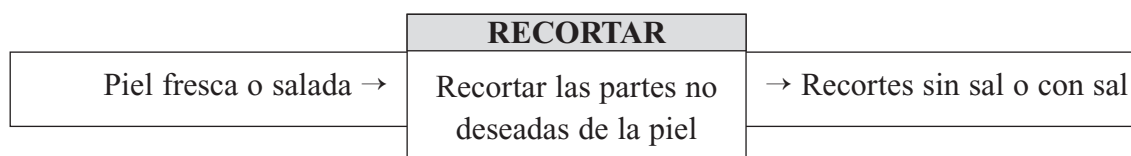
Las técnicas utilizadas para curtir la piel varían en función del producto que queramos obtener y de la piel o cuero del cual partimos. El proceso se divide en una serie de etapas, durante las cuales las pieles se van sometiendo a diversos procesos y van siendo tratadas con diversos productos químicos.

En el apartado 2.1 de este capítulo se explican las etapas de un proceso de curtidos convencional, para posteriormente en el apartado 2.2, describir las diferencias entre los diferentes procesos más usuales. Cabe destacar que las etapas varían entre los procesos de curtición de pieles de vacuno y pieles de ovino; en la descripción de las etapas, en el capítulo 2.1, se explicarán dichas diferencias cuando existan.

2.1 Etapas de un proceso convencional de curtición.

En este apartado se describen las etapas de un proceso convencional de forma secuencial tal y como se realizan en la industria. Para cada etapa se presenta en primer lugar un esquema donde se describe la función de dicha etapa, los productos químicos más importantes que se consumen (a la izquierda en el esquema) y los efluentes más significativos de dicha etapa (a la derecha en el esquema).

Hay que tener en cuenta que se trata de una descripción básica y, por lo tanto, los procesos industriales que se aplican actualmente, pueden tener diferencias significativas respecto al proceso convencional que aquí se presenta¹.



Es muy recomendable realizar la operación de recorte de trozos no deseados puesto que permite ahorrar productos químicos utilizados en la conservación y ribera (principalmente sal). Esta operación puede realizarse también con posterioridad a la conservación con sal. En el caso del proceso de curtición de piel pequeña esta operación se realiza prácticamente en todas las tenerías.

¹ Fuente: J. Soler. Procesos de curtidos. Ed. Escuela Superior de Tenería de Igualada. 2002.

CONSERVACIÓN		
Sal →	Tratamiento con sal o por secado para evitar la putrefacción de la piel	→ Sal sucia

Cuando el material no puede procesarse inmediatamente, debe conservarse para evitar la putrefacción y pérdida de calidad de la materia prima. El tiempo entre recogida y preparación debe ser lo más breve posible.

El proceso de conservación se realiza en los centros de recolección, dentro o fuera de los mataderos. Se suelen conservar en los mataderos y algunas veces los recolectores / almacenistas vuelven a re-conservar y los almacenan en zonas frías del almacén o empleando frigoríficos.

Los grados de conservación de la piel varían, aunque hoy día toda las pieles están preparadas para poder ser almacenadas y transportadas a cualquier lugar del mundo.

Las técnicas de conservación más usuales son el salado y el secado.

REMOJO		
Agua →	Limpiar y restablecer el nivel de hidratación de la piel	→ Agua residual sucia y salada
Tensoactivos y enzimas →		
Bactericidas →		

El remojo es la primera operación de la fabricación. Su función es la de restablecer el nivel de hidratación de la piel y empezar su limpieza y preparación para el curtido.

El método de remojo depende del estado de las pieles y del método de conservación empleado. En general se realiza en dos fases: una primera de limpieza y otra segunda fase de humectación, realizándose diferentes cambios de baño, así como la adición de auxiliares: tensoactivos, biocidas, productos alcalinos, enzimas de remojo.

El proceso puede realizarse en distintos tipos de recipientes: tinas, molinetas, bombos, mixers y la duración va desde horas hasta uno o dos días. En la figura 2.1 se muestra un ejemplo de bombo de remojo.

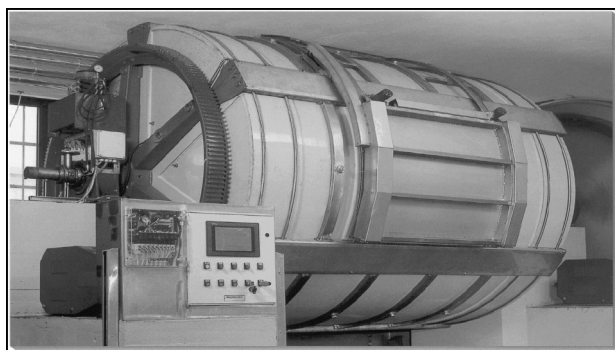


Figura 2.1 Bombo de remojo¹.

¹ Fuente: A. Bacardit y Ll. Ollé. Maquinaria de curtidos. Ed. Escuela Superior de Tenerife. 2002.

PELAMBRE Y CALERO		
Agua →	Eliminar el pelo que está fijado en la piel	→ Agua residual alcalina y sulfurada, con carga orgánica elevada.
Sulfuro o sulfidrato sódico →		
Cal →		
Enzimas →		

La función de pelambre es la de eliminar las raíces del pelo, la epidermis y el pelo, y dejar limpio el lado flor para las siguientes etapas y a la vez, producir una hidrólisis alcalina.

Para ello se utiliza sulfuro (NaHS, Na₂S) e hidróxido cálcico.

En el calero, la cal provoca una relajación de la estructura interfibrilar y de la epidermis, abriendo las fibras, y produciendo un hinchamiento de la piel, la cual se hidroliza y permite la penetración de los productos en etapas posteriores.

Sustitutos parciales al sulfuro son: tioglicolatos, mercaptanos, aminas, enzimas. Hay procesos que evitan la hidrólisis del pelo y así reducen la carga contaminante en los efluentes.

Al final del proceso se efectúa un lavado exhaustivo para dejar la piel menos resbaladiza y en condiciones de ir a la operación siguiente.

Es una de las operaciones que aporta más carga contaminante al efluente.

Este proceso de pelambre y calero es el que se utiliza normalmente para piel vacuna. Para el caso de piel pequeña el proceso suele ser distinto, puesto que la etapa de dividido no se realiza, y se suele utilizar un deslanado-calero en lugar de pelambre-calero, tal como se representa a continuación.

DESLANADO Y CALERO		
Agua →	Eliminar el pelo que está fijado en la piel	→ Lana sucia con restos de sulfuro
Sulfuro o sulfidrato sódico →		→ Agua residual alcalina y sulfurada, con carga orgánica elevada.
Espesantes (cal) →		
Enzimas →		

El objetivo de esta etapa es la eliminación de la lana, la cual debe someterse a un proceso de lavado (con agua, detergentes, etc.) una vez separada de la piel. Como consecuencia se generan aguas residuales alcalinas con carga orgánica.

Esta etapa no se realiza para el caso de pieles pequeñas destinadas a ante lana (doble face), y por lo tanto, tampoco se realiza el desencalado, tal como se comentará posteriormente.

DESCARNADO		
Agua →	Operación mecánica donde eliminamos el tejido adiposo de la piel mediante cilindro de cuchillas.	→ Carnazas y agua alcalina
Efecto mecánico →		

El descarnado es una operación mecánica para limpiar la piel y eliminar el tejido adiposo adherido a la parte interna de la piel, y dejarla limpia, homogénea y preparada para ir recibiendo los productos siguientes. La máquina es un cilindro con cuchillas helicoidales. Al aprisionar la piel entre unos cilindros y entrar en contacto con dichas cuchillas estas cortan y eliminan el material no deseado.

Se puede realizar en distintos estados de la piel: cuando la piel está fresca, después de remojo, después de calero, después de desencalado - rendido. Se llama descarnado en «verde» cuando se realiza antes del pelambre y calero, y descarnado en «tripa» cuando se realiza después del calero. Después del descarnado y una vez recortados los bordes desiguales, el cuero se pesa. Este peso se llama peso tripa y es el peso base para las operaciones siguientes. La figura 2.2 muestra un esquema del proceso de funcionamiento de la máquina de descarnar.

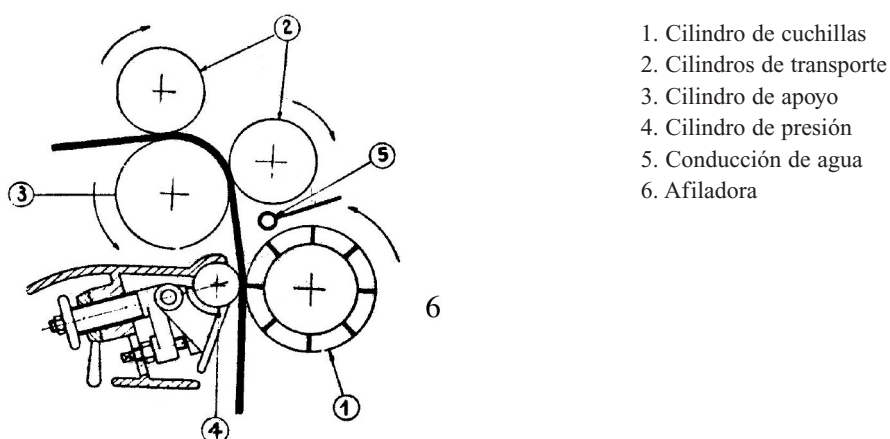


Figura 2.2 Esquema de la máquina de descarnar¹.

DIVIDIDO		
Piel sin dividir →	Se regula el grosor de las pieles mediante un corte horizontal del material, obteniendo diferentes capas del cuero: flor y serraje	→ Piel Dividida: Flor y serraje.

¹ Fuente: A. Bacardit y Ll. Ollé. Maquinaria de curtidos. Ed. Escuela Superior de Tenerife. 2002.

Por dividido se entiende la operación en la cual se regula el grosor de las pieles o cueros mediante el corte horizontal del material, dando lugar a distintas capas de cuero o piel. Se llama serraje a las capas de cuero exentas de la capa flor.

Se realiza en la máquina de dividir, la cual está provista de una cinta cortante sinfín de afilado continuo. Se puede realizar cuando las pieles están en tripa, curtidas, y en crust seco. Esta operación no suele realizarse para piel ovina debido a su escaso espesor.

En la siguiente figura se muestra el funcionamiento de la máquina de dividir.

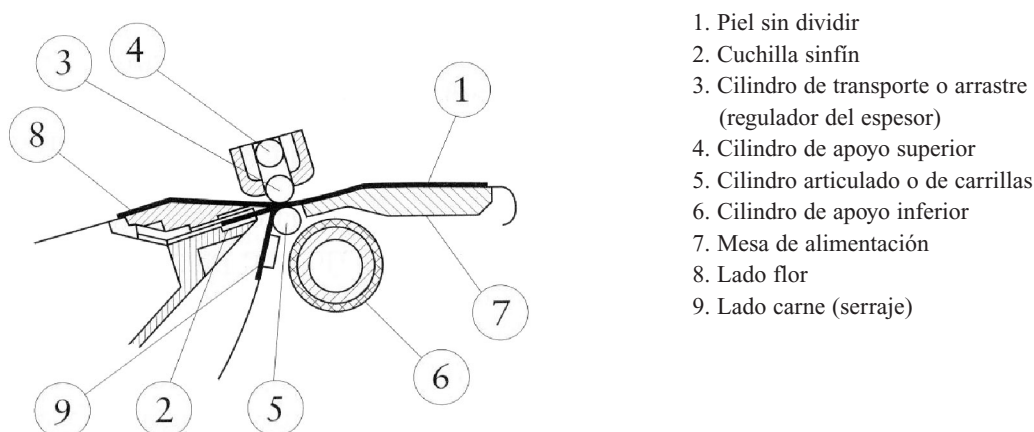


Figura 2.3 Esquema de la máquina de dividir¹.

DESENCALADO		
Agua →	Eliminación de los restos de hidróxido cálcico y sulfuro sódico de la piel	→ Agua residual ligeramente ácida
Sulfato amónico →		
Blanqueantes →		
Ácidos débiles →		

Después de la operación mecánica de descarnado y dividido se procede a colocar las pieles limpias del lado carne en recipientes adecuados (molineta, bombo, mixer) para proceder a la eliminación de los restos de hidróxido cálcico y sulfuro sódico, y disminuir el pH de la piel a zonas más neutras para proceder al rendido enzimático. Se produce también un deshinchamiento de la piel.

Se hace utilizando agua a temperatura de 30 – 35° C, sulfato amónico, ácidos débiles y algún auxiliar tensoactivo, blanqueantes (bisulfito).

Para las pieles de ante lana (doble face) no se realiza esta operación, puesto que no se ha hecho el deslanado y calero.

¹ Fuente: A. Bacardit y Ll. Ollé. Maquinaria de curtidos. Ed. Escuela Superior de Tenerife. 2002.

RENDIDO		
Enzimas →	Acción enzimática para degradar las fibras de la dermis	→ Agua residual ligeramente básica/neutra

Se realiza a continuación del desencalado, en el mismo baño o en baño aparte, mediante la adición de enzimas después de alcanzar el pH óptimo para las mismas.

Su objetivo es la degradación parcial de las fibras cementantes de la dermis a fin de conseguir la relajación y apertura fibrilar suficiente, para dar blandura a la piel, y elasticidad y finura a la flor, así como una limpieza general de la piel.

En ante lana (doble face) si se realiza es para obtener fundamentalmente blandura. En el caso contrario, se compensa reposando o engrasando en piquel.

Al final de la operación se realiza un buen lavado con agua fría para eliminar la suciedad, desactivar las enzimas y enfriar las pieles.

PIQUEL		
Agua →	Ajuste de pH para proceder a las operaciones de curtición siguientes	→ Agua residual ácida y salina
Sal →		
Ácidos Fuertes y/o Débiles →		

El piquelado es una operación en la que podemos obtener piel ya limpia para su conservación, o bien ajustar el pH para poder proceder a las operaciones de curtición siguientes.

Se realiza usando soluciones salinas (NaCl) (piel + baños estabilizados entre 6 – 12 ° Baumé (Be), y el empleo de ácidos fuertes y/o débiles. Se emplean además fungicidas si el piquelado es para conservar las pieles.

Este piquelado de conservación es útil en pieles lanares, ya que con el reposo en piquel se consigue preparar la piel para que la grasa pueda ser extraída con más facilidad.

Sus efluentes llevan una elevada carga salina y ácida.

DESENGRASE		
Tensoactivos →	Eliminación del exceso de grasa natural de la piel	→ Grasa
Disolventes →		→ Agua residual neutra, grasosa y salada
Sal →		

Se realiza mediante el uso de tensoactivos o tensoactivos + disolventes en medio acuoso. Se emplea agua a 35 °C, con sal o sin sal, según sea el método empleado con relación al pH de la piel.

Esta operación, al eliminar materia orgánica (grasa), es un foco de contaminación de los efluentes, pues requiere elevada cantidad de productos químicos (solventes y/o tensoactivos), así como una gran cantidad de aguas residuales y carga salina. Ocasiona pues una elevada carga contaminante.

El desengrase puede realizarse en pieles ovinas en crust empleando disolventes orgánicos (percloroetileno) en máquinas de limpieza en seco. Es frecuente en artículos tipo ante.

Para pieles vacunas esta operación puede realizarse después del calero o del desencalado y rendido.

CURTICIÓN			
CURTICIÓN AL CROMO	Sal de cromo →	Estabilización de la fibra de colágeno frente a la putrefacción	→ Agua residual ácida con Cr(III)
	Formiato sódico →		
	Sales orgánicas →		→ Agua residual con extractos vegetales y productos sintéticos
	Bicarbonato sódico →		
CURTICIÓN VEGETAL	Extractos vegetales →		
	Taninos sintéticos →		

Curtición al cromo

En el proceso de curtición al cromo se utiliza agua salada con una concentración de unos 6 ° Be, y sulfato básico de cromo (III).

Para mejorar la calidad se emplean además acomplejantes orgánicos (ftalatos y similares), y para conseguir la fijación del cromo a la piel sustancias básicas como el carbonato y bicarbonato de sodio, óxido de magnesio y similares.

Se añaden además pequeñas cantidades de fungicidas a fin de evitar la aparición de hongos durante un posible período de conservación en wet-blue.

Mediante este proceso se tiene la piel preparada para su conservación (wet-blue) o lista para proseguir el proceso y obtener el artículo deseado.

Se produce una carga contaminante importante debido a la cantidad de sal, además de la presencia de sales de cromo (III), tanto en el baño residual de curtición como en los lavados posteriores.

Curtición vegetal

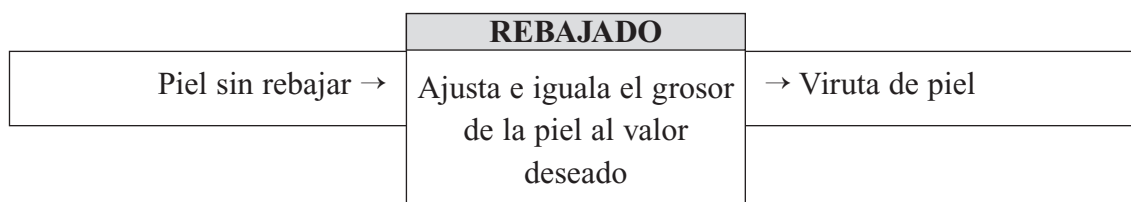
En el proceso de curtición al vegetal se utiliza agua sin sal o con poca sal y extractos vegetales.

Para mejorar la calidad se emplean además sintanes precurtientes y dispersantes, así como algún ácido débil para fijar taninos.

Se añaden también pequeñas cantidades de fungicidas a fin de evitar la aparición de hongos durante el corto reposo posterior de las pieles.

Mediante este proceso se tiene la piel preparada para obtener el artículo deseado.

Una parte importante de los baños de curtición al vegetal se reciclan.



Antes de rebajar se procede a un escurrido mecánico para reducir la humedad y estirar la piel. Las pieles escurridas, abiertas y planas se pasan a la máquina de rebajar que, provista de un cilindro con cuchillas helicoidales cortantes y un cilindro de apoyo metálico, iguala sus grosores al valor deseado. Su objetivo es pues proporcionar un grosor uniforme.

Se puede realizar esta operación en húmedo cuando las pieles o cueros están curtidas o recurtidas, y en seco cuando las pieles están en crust, teñidas o acabadas.

En el rebajado se generan virutas de piel al cromo o al vegetal.

La figura 2.4 muestra el esquema de funcionamiento de la máquina de rebajar.

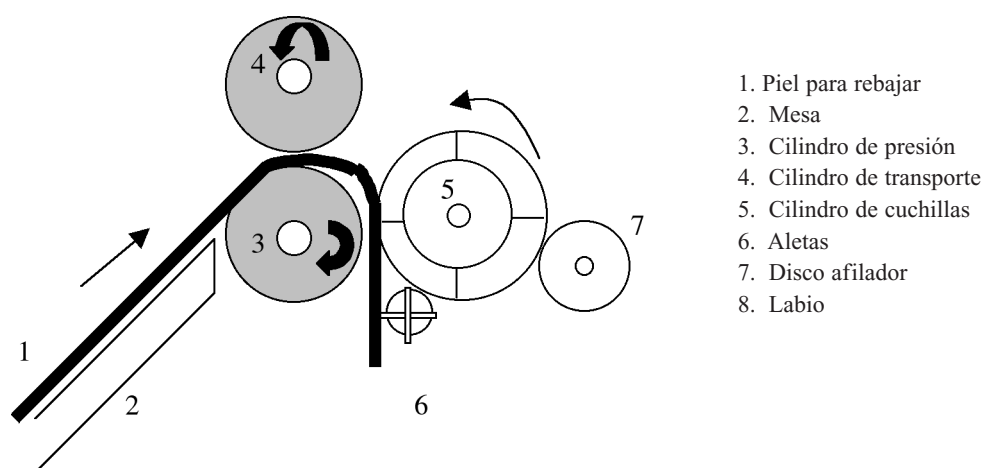
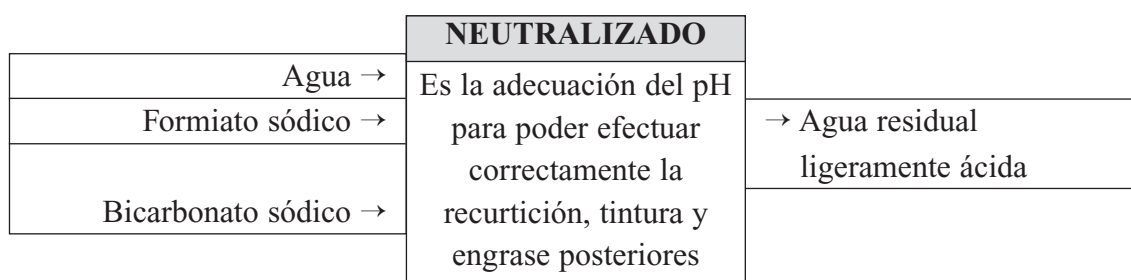


Figura 2.4 Esquema de la máquina de rebajar¹.



El neutralizado de las pieles al cromo lleva el pH de éstas a valores menos ácidos (del orden de 4.5 a 5.5 según los casos), a fin de evitar los posibles efectos perniciosos del ácido sulfúrico residual y a la vez adecuarlos para poder efectuar correctamente la recuritación, tintura y engrase posteriores, al anionizar algo a la piel.

Se emplean productos de hidrólisis alcalina débil (formiatos, acetatos, bicarbonatos sódicos), así como neutralizantes y complejantes de base sintética que ayudan a mejorar la calidad del artículo. Alguna vez se usa bicarbonato amónico.

¹ Fuente: A. Bacardit y Ll. Ollé. Maquinaria de curtidos. Ed. Escuela Superior de Tenerife. 2002.

El grado de contaminación de las aguas residuales es muy variable en función del colorante no fijado, así como la carga de sales que llevan algunos productos, y del ácido fórmico residual.

ENGRASE		
Agua →	Da a las pieles el tacto, suavidad e hidrofugación deseadas por el cliente	→ Agua residual con restos de emulsionante (y eventualmente sales de Cr(III))
Aceite emulsionado →		
Aceite crudo →		
HCOOH (y eventualmente sales de Cr(III)) →		

Las pieles neutralizadas, recurtidas o no, en el mismo baño de tintura o en baño aparte, se tratan con aceites emulsionables, a fin de lubricar las fibras y también evitar que se unan en el secado, obteniéndose así la flexibilidad y suavidad necesarias además de un cierto aumento de las resistencias físicas de la piel.

La fijación del engrase se consigue con un inicio de rotura de la emulsión, mediante una disminución de pH o sencillamente, con la reacción con las cargas catiónicas de la piel durante el tiempo de contacto. Al final del proceso se puede realizar un enjuague antes de apilar las pieles. Los productos empleados son aceites vegetales, animales y minerales convertidos en emulsionables mediante operaciones de sulfonación, sulfitación, fosfatación, sulfocloración y/o mediante la adición de tensoactivos y algún alcohol miscible en el agua.

Si se pretende obtener hidrofugación se escogen aceites especiales y la fijación se realiza adicionando sales de cromo, además del ácido fórmico.

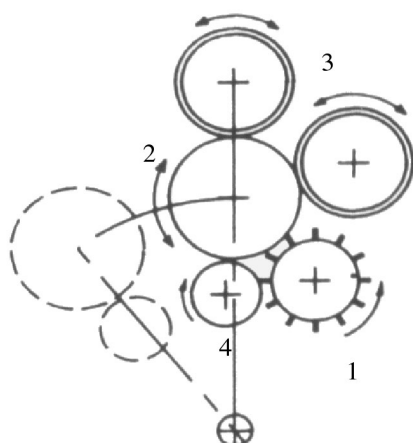
Los baños del proceso contienen restos de grasas no fijadas, tensoactivos y algún alcohol, así como restos de ácido fórmico y de funguicida si se han empleado.

En algunas ocasiones (no frecuentemente) el engrase se realiza antes de la tintura.

ESCURRIR/ REPASAR		
Piel sin escurrir/repasar →	Eliminar el agua sobrante y aumentar la superficie de la piel. Permite reducir el tiempo y la temperatura en la fase del secado	→ Agua con trazas de ácido y grasa

Las pieles teñidas y engrasadas o solo engrasadas, apiladas y habiendo reposado un cierto tiempo, se someten a las operaciones de escurrido y estirado en húmedo con máquinas al efecto. Se generan aguas residuales, en el escurrido, del mismo tipo que el baño final de tintura y engrase.

La figura 2.5 muestra el esquema del funcionamiento de la máquina de escurrir/repasar.



1. Cilindro de cuchillas
2. Cilindro de apoyo
3. Cilindro recubierto de fieltro
4. Cilindro de acercamiento o cachepí.

Figura 2.5 Esquema de la máquina de escurrir/repasar¹.

SECADO		
Aire caliente →	Permite obtener un cuero con un contenido de humedad bajo (12%)	→ Vapor de agua
Piel húmeda (50-40%) →		→ Vapor de ácido fórmico

Después de estas operaciones se pasa al secado que permite obtener un cuero o piel con un contenido bajo en humedad (del orden del 12 %) que da la sensación de estar seco, sin estar reseco.

Con el secado se consolidan algo más los enlaces entre los productos introducidos y la piel, lográndose una cierta fijación de ellos con la dermis y dando las características deseadas, según el artículo.

En el secado se genera vapor de agua, vapores de ácido fórmico y trazas de vapores de los productos volátiles empleados en las fases de recurtición tintura y engrase.

La figura 2.6 muestra una fotografía de un secadero de pinzas.

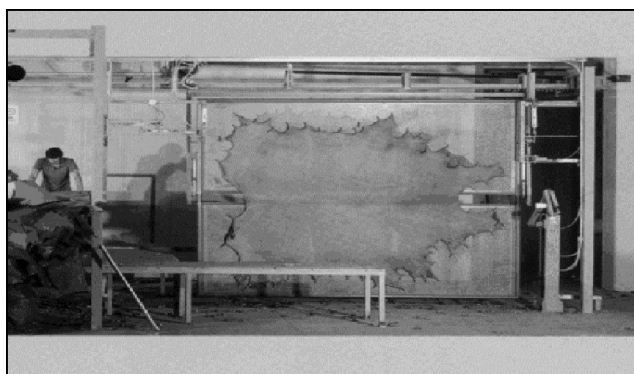


Figura 2.6 Secadero de pinzas¹.

¹ Fuente: A. Bacardit y Ll. Ollé. Maquinaria de curtidos. Ed. Escuela Superior de Tenerife. 2002.

OPERACIONES MECÁNICAS		
Piel seca (12%) →	Acciones mecánicas previas para realizar el acabado de la piel	→ Polvo, trozo de piel, lana, etc.

Para poder realizar el acabado, se deben preparar las pieles o cueros, una vez ya secos, mediante una serie de operaciones mecánicas, algunas antes del acabado y otras durante o al final del mismo.

Las operaciones más comunes, previas al acabado, son las siguientes: Acondicionado- Ablandado- Abatanado- Esmerilado- Eliminación del polvo- Pinzado- Recortado, y ya en el acabado o al final del mismo: Pulido- Abrillantado- Prensado / Grabado- Satinado- Planchado y rasado de la lana.

Se generan: polvo, recortes de piel teñida, lana muy corta, trozos de piel, etc.

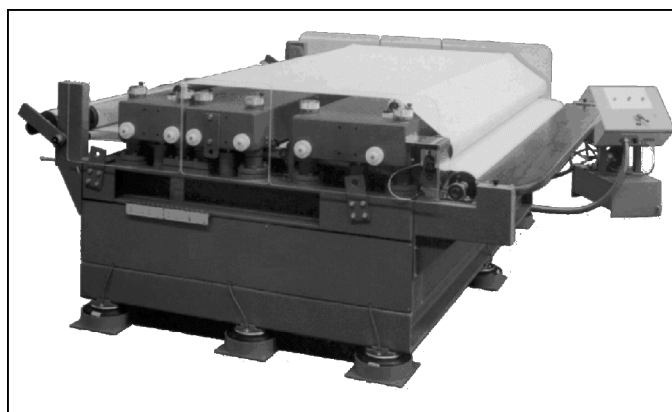


Figura 2.7 Máquina de ablandar¹.

ACABADO		
Agua →	Aplicación de dispersiones de productos al cuero para recubrir su superficie	→ Agua residual
Resinas, lacas, ceras →		→ Aire con trazas de productos de acabado
Pigmentos/colorantes →		→ COVs

Con éste nombre se define en general la aplicación de dispersiones / soluciones de productos del acabado a la piel o el cuero mediante máquinas. Se aplica un tratamiento final a la superficie para mejorar sus propiedades de uso.

¹ Fuente: A. Bacardit y Ll. Ollé. Maquinaria de curtidos. Ed. Escuela Superior de Tenerife. 2002.

Las máquinas suelen ser bandas en continuo, provistas de sistemas de aplicación de distintos tipos y secadores en caliente para secar el film superficial aplicado.

Los principales tipos de productos entre los formadores de film son: resinas acrílicas de butadieno y similares, uretanos, caseínas, lacas acuosas o en solvente; y entre los no formadores de film: pigmentos, colorantes de avivado, aceites, rellenos, reticulantes, ceras, siliconas.

PRENSADO		
Temperatura →	Aportación de temperatura y presión para favorecer la formación de un film homogéneo para conseguir un tacto liso y una flor fina y compacta	→ Calor
Presión		

En la figura 2.8 se muestra el esquema de una prensa.

Una vez realizadas todas las operaciones de acabado y acondicionado de la piel, ya está preparada para su comercialización.

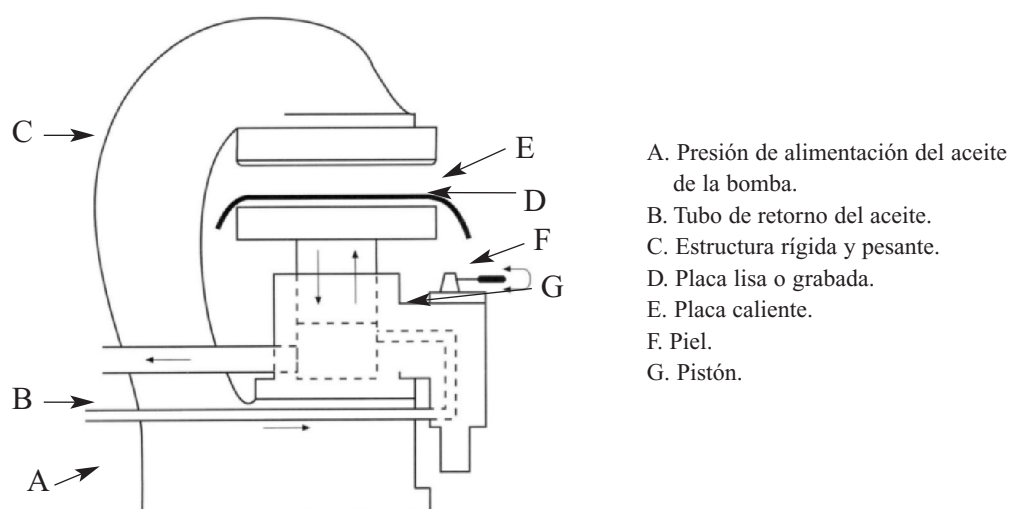


Figura 2.8 Esquema de la prensa¹.

¹ Fuente: A. Bacardit y Ll. Ollé. Maquinaria de curtidos. Ed. Escuela Superior de Tenerife. 2002.

2.2 Procesos de curtición más usuales.

En este apartado se describen los procesos de curtición para los casos mas usualmente utilizados por la industria¹. Estos procesos son los siguientes:

- Piel vacuna curtida al cromo. Se utiliza principalmente para empeine de zapatos y tapicería.
- Piel vacuna curtida al vegetal. Se utiliza para suela de zapatos y marroquinería.
- Piel pequeña (usualmente ovina) para napa y afelpado curtida al cromo. Se utiliza para confección.
- Piel pequeña (usualmente ovina) para doble-face curtida al cromo. Se utiliza para confección (artículos con lana).

Las diferencias fundamentales entre los procesos de curtición de pieles ovinas y vacunas son las siguientes:

- el consumo de agua por kilogramo de piel es mucho mayor para pieles ovinas que vacunas debido a que se trabaja con baños más largos, sobretodo en la fase de ribera y curtición. Para una curtición de piel vacuna pueden gastarse de 20 a 40 metros cúbicos de agua por tonelada de piel, y para piel ovina de 130 a 250 litros por piel².
- Las pieles ovinas tienen un contenido de grasas mayor que las pieles vacunas. Por este motivo el desengrase es más importante en las plantas de curtición de piel ovina. El desengrase se puede realizar usando tensoactivos en medio acuoso o bien usando disolventes orgánicos.
- Los cueros de vacuno pueden curtirse con sales de cromo (para obtener pieles para empeine de zapato o tapicería), o con extractos vegetales de mimosa, quebracho o castaño (para suela de zapato o marroquinería). En cambio, las pieles ovinas para confección prácticamente siempre se curten al cromo (puesto que así son más ligeras), excepto en algunos casos de pieles que se usan como forros y se curten con extractos vegetales.

¹ Documento de diagnosis del sector curtidos en Catalunya. Escuela Superior de Tenería de Igualada. Julio 2002.

² Considerando un proceso completo con pieles de unos 6 pies de superficie.

En cuanto a las diferencias entre los dos métodos de curtición de piel vacuna (con sales de cromo o con extractos vegetales), son debidas a las características y aplicación del producto final que se desee (empeine de zapatos o tapicería y suela de zapatos o marroquinería, respectivamente). La diferencia más importante es el agente curtiente utilizado, lo cual tiene implicaciones en la composición de las aguas residuales y los residuos generados.

Finalmente, la diferencia entre la curtición de piel ovina para napa o para ante lana (doble face) se refiere a que en este caso se conserva la lana y, por lo tanto, no son necesarias las etapas de pelambre y desencalado. Las implicaciones más importantes son que no se consumen sulfuro sódico ni sulfato amónico, y que las aguas residuales no contienen sulfuros y menos concentración de sulfatos y nitrógeno. Sin embargo, se consume más agua para evitar enfieltramientos.

En las siguientes páginas se indican, para cada uno de los cuatro procesos, las etapas principales, las entradas (productos químicos consumidos) y las salidas (aguas residuales y residuos principales).

CURTICIÓN PIEL VACUNA, CROMO**PIEL SALADA**

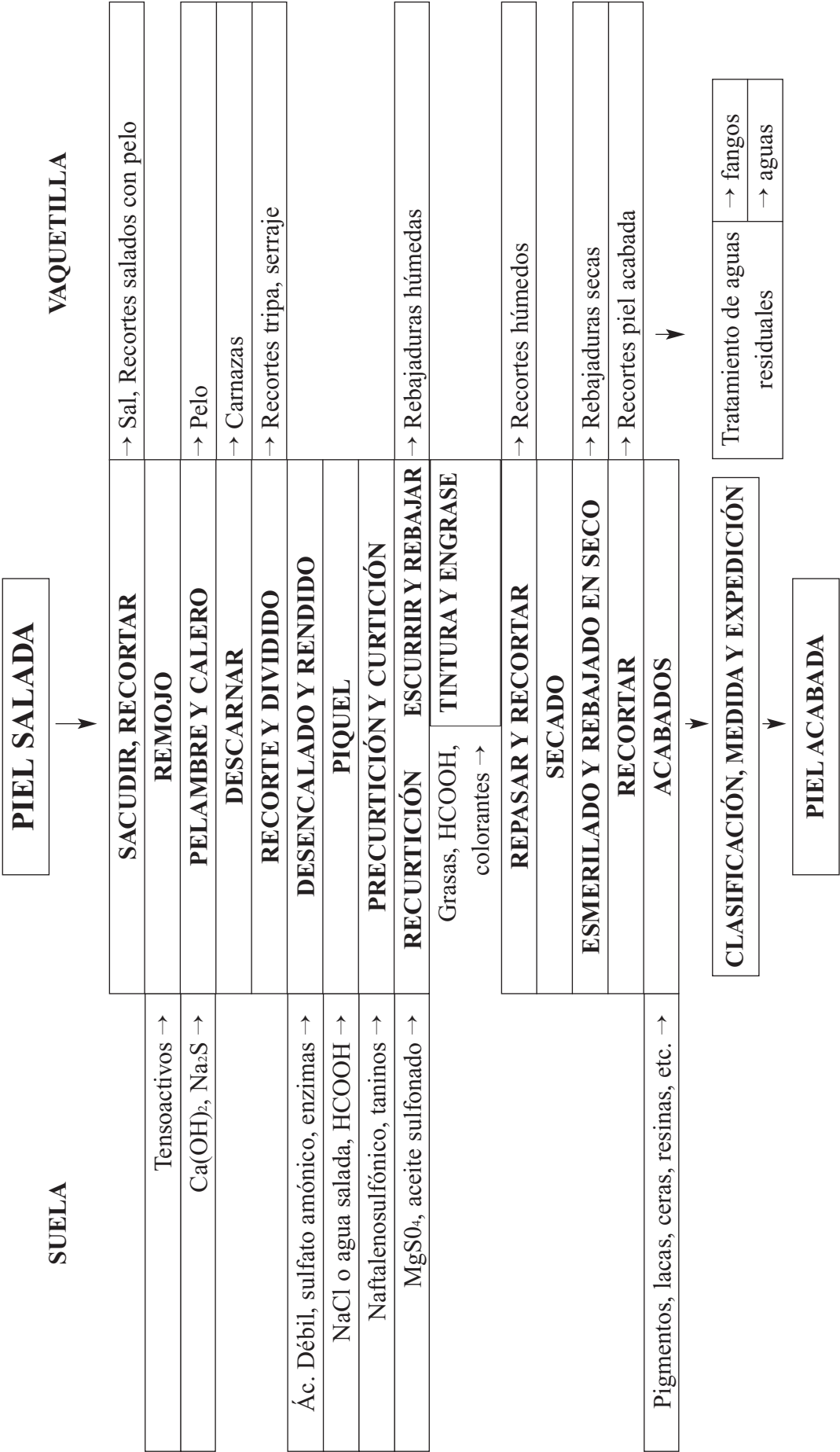
	SACUDIR, RECORTAR	→ Sal, Recortes salados con pelo
Tensoactivos →	REMOJO	
Ca(OH) ₂ , Na ₂ S →	PELAMBRE Y CALERO	→ Pelo
	DESCARNAR	→ Carnazas
	RECORTE Y DIVIDIDO	→ Recortes tripa, serraje
Ác. Débil, sulfato amónico, enzimas →	DESENCALADO Y RENDIDO	
NaCl o agua salada, HCOOH, H ₂ SO ₂ →	PIQUEL	
Sal de cromo (III) →	CURTICIÓN	→ Baños de cromo
	ESCURRIR Y REBAJAR	→ Rebajaduras húmedas
HCOONa, NaHCO ₃ →	NEUTRALIZACIÓN	
Resinas, taninos, colorantes grasas →	RECURTICIÓN, TINTURA, ENGRASE	
	ESCURRIR	
	SECADO, ACONDICIONADO	
	ABLANDAR, RECORTAR, ESMERILAR	→ Recortes de piel acabada y polvo de piel
Pigmentos, lacas, ceras, resinas, etc. →	ACABADOS	

**CLASIFICACIÓN, MEDIDA Y EXPEDICIÓN**

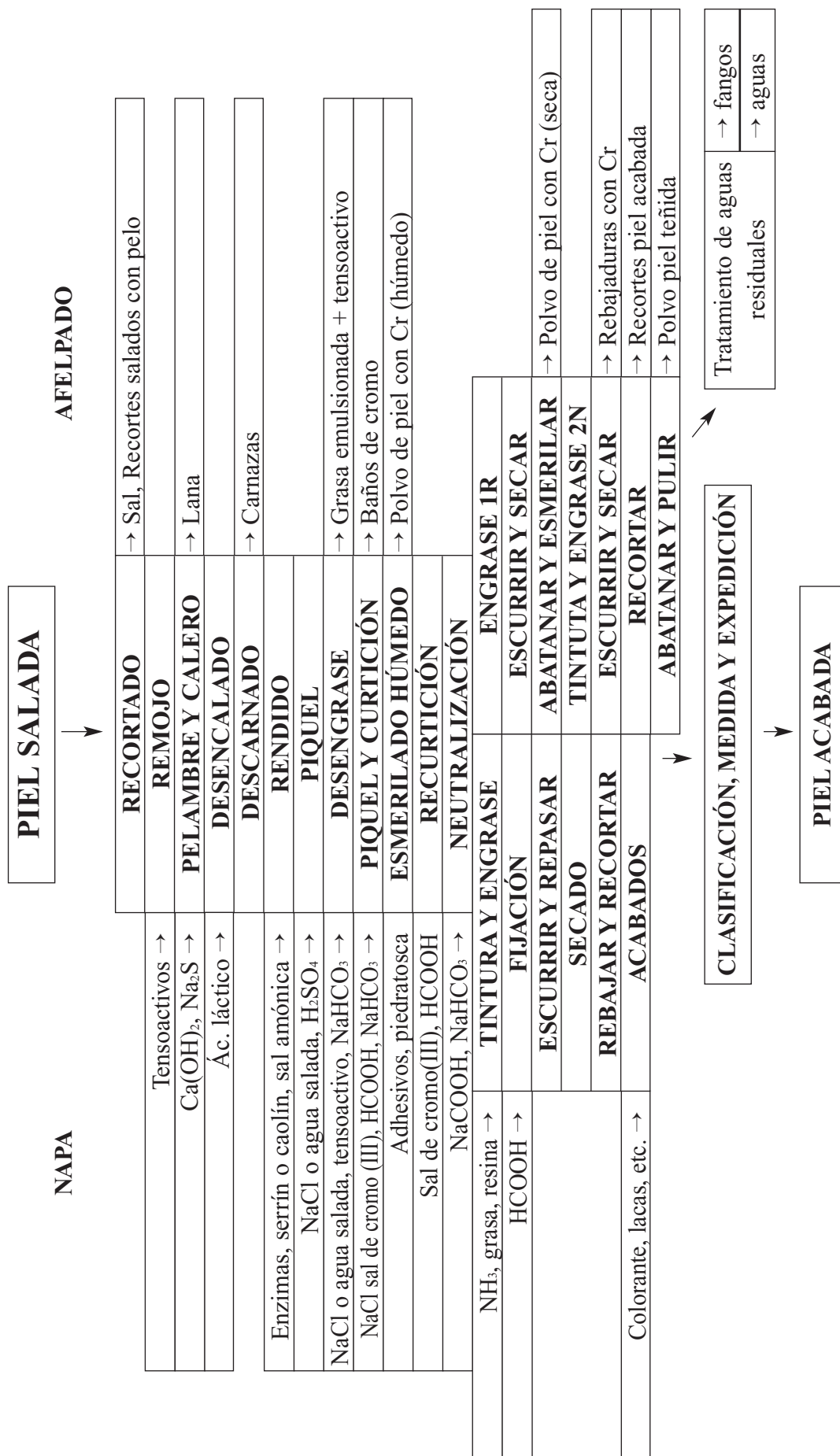
Tratamiento de aguas residuales	→ fangos
	→ aguas

**PIEL ACABADA**

CURTICIÓN PIEL VACUNA, VEGETAL



CURTICIÓN PIEL PEQUEÑA, NAPA Y AFELPADO



CURTICIÓN PIEL PEQUEÑA, ANTE NAPA (DOBLE FACE)

PIEL SALADA



	RECORTADO	→ Sal, Recortes salados con pelo
Tensoactivos →	REMOJO, LAVADO, CENTRIFUGACIÓN	
	SABREAR, ESQUILAR Y RASAR	→ Lana
	DESCARNAR	→ Trozos de lana, Carnazas
NaCl, HCOOH →	PIQUEL	
NaCl, tensoactivos, NaHCO ₃ →	DESENGRASE	→ Grasa emulsionada + tensoactivo
Enzimas, serrín, sulfato sódico o amónico →	RENDIDO	
Sal, ácidos, sales de cromo →	REPIQUEL Y CURTICIÓN	→ Baños de cromo
	ESMERILADO HÚMEDO	→ Polvo de piel con cromo (húmedo)
HCOONa o NaHCO ₃ o NH ₄ HCO ₃ →	NEUTRALIZACIÓN	
Tensoactivos, HCOOH, grasa sulfonada o ester fosfórico, recurientes →	RECURTICIÓN Y ENGRASE	
	SECADO Y ACONDICIONADO	
CH ₂ O, isopropanol →	PLANCHAR Y RASADO / ESMERILAR	→ Polvo de piel con Cr seco, trozos de lana
HCOOH o NH ₃ →	REMOJO Y NEUTRALIZACIÓN	
Colorante, HCOOH, Grasas →	TINTURA CUERO/LANA Y REENGRASE	
	SECADO	
	ACABADOS	→ Polvo de la piel con Cr seco, Recortes piel acabada



CLASIFICACIÓN, MEDIDA Y EXPEDICIÓN

Tratamiento de aguas residuales	→ fangos
	→ aguas



PIEL ACABADA

3. NIVELES ACTUALES DE EMISIONES Y CONSUMO DE ENERGÍA Y MATERIAS PRIMAS

En este capítulo se mostraran los consumos de energía, materias primas, y emisiones típicas para los procesos más usuales.

Los valores que se dan son el resultado de promedios puesto que hay mucha variedad de datos en función del proceso que se utilice, del producto que se va a obtener y de la empresa. Deben tomarse, por lo tanto, como valores indicativos. Cuando sea posible y se disponga de datos e información suficiente se distinguirá entre los procesos de fabricación de pieles pequeñas (ovinas,..) y pieles vacunas.

En primer lugar (apartado 3.1) se presentará un balance global de materia para los procesos convencionales de fabricación de pieles ovinas y vacunas, así como un cuadro resumen de las entradas (materias primas) y de las salidas (efluentes y residuos). A continuación (apartado 3.2) se presentarán los balances para un proceso genérico desglosado por etapas de producción.

3.1 Balance para un proceso convencional de piel ovina y vacuna.

La figura 3.1 muestra un cuadro resumen de las entradas y salidas para un proceso convencional de una fábrica de curtidos de piel ovina sin lana.

ENTRADAS		SALIDAS	
Piel salada	1000 Kg	Piel	250 Kg
Agua	50-120 m ³	Agua	50-120 m ³
Productos químicos	600-900 Kg	DQO	200-300 Kg
		SS	100-180 Kg
		Cromo (III)	5-8 Kg
		Residuos Sólidos	770 Kg
		Recortes	170 Kg
		Otros residuos insolubles o solubilizados	400 Kg
		Lana	200 Kg
Nota: Se considera un peso aproximado de 2-2,5 Kg por piel, por tanto entre 400 y 500 pieles por tonelada. Fuente: Datos de la industria española.			

Figura 3.1. Flujos de entradas y salidas para un proceso convencional de curtición de piel ovina.

La figura 3.2 muestra las entradas y salidas para un proceso convencional de una fábrica de curtidos de piel vacuna.

ENTRADAS		SALIDAS	
Piel salada	1000 Kg	Cuero	200-250 Kg
Agua	20-40 m³	DQO	230-250 Kg
		DBO	≈100 Kg
Productos químicos	400-600 Kg	SS	≈150 Kg
		Cromo (III)	5-6 Kg
Energía	9.3-42 GJ	Sulfuros	≈10 Kg
		Recortes no curtidos	≈120 Kg
Fuente: Datos de la industria española.		Camazas no curtidas	≈170-350 Kg
		Serrajes, rebajaduras y recortes curtidos	≈225 Kg
		Polvos de acabados	≈2 Kg
		Recortes de acabados	≈30 Kg
		Lodos de tratamiento (≈30% materia seca)	≈500 Kg
		Aire	≈40 Kg
		Disolventes orgánicos	

Figura 3.2. Flujos de entradas y salidas para un proceso convencional de curtición de piel vacuna.

Hay que tener en cuenta que los datos de las figuras 3.1 y 3.2 son para un caso general, y, por lo tanto, deben tomarse como valores indicativos.

Las cantidades de materias primas utilizadas son muy variables según el proceso utilizado. La figura 3.3 muestra un promedio de consumo de productos químicos para el caso de pieles vacunas saladas y pieles ovinas; los valores se expresan en porcentaje respecto al total de productos químicos utilizados.

Productos químicos utilizados	Piel vacuna ¹	Piel ovina ²
Productos inorgánicos (ácidos, bases, sulfuros, ...)	36	47
Productos de curtición (cromo, vegetales, aldehídos, ...)	30	20
Productos de acabado (pigmentos, ligantes, ...)	3	Dato no disponible
Agentes de engrase	16	8
Otros productos orgánicos (ácidos, bases, sales, ...)	5	13
Disolventes orgánicos	2	8
Colorantes y auxiliares	6	4
Otros (tensoactivos, enzimas, biocidas, ...)	2	Dato no disponible
TOTAL	100	100
Fuentes:		
1. Datos de la industria española.		
2. De la piel en bruto al acabado. Preparación al sector piel. Generalitat de Catalunya. 1993.		

Figura 3.3 Consumo de productos químicos para dos procesos convencionales de curtición.

Respecto al agua, tal como se ve en las figuras 3.1 y 3.2, su consumo es también muy variable. Una estimación del consumo de agua en las distintas etapas puede hacerse a partir de valores estadísticos; los resultados para el caso de piel vacuna salada curtida al cromo se muestran en la tabla de la figura 3.4.

Consumo de agua por etapas (valores en porcentaje respecto al consumo total)		
Etapas	%	
Remojo y lavados	15 -25	
Calero y lavados	23 - 27	
Desencalado, rendido y lavados	10 - 15	
Total ribera		50 - 65
Piquel, curtición, neutralización y lavados	10-20	
Recurtición, tintura, engrase y lavados	10-20	
Total post-curtición		30 - 40
Acabados	5-10	10
TOTAL	100	100
Fuentes: Datos de la industria española.		

Figura 3.4 Consumo de agua para un proceso convencional de curtición.

Para profundizar un poco más en el consumo de materias primas y agua, y en las emisiones (aguas residuales, residuos y gases) es conveniente desglosar el proceso por etapas con el objetivo de especificar un poco más. En el siguiente apartado se presentarán en primer lugar las materias primas y después las emisiones.

3.2 Balance para el proceso de curtición desglosado por etapas.

Las materias primas que se utilizan en los procesos de curtición se muestran en la figura 3.5. Se distinguen los casos de piel vacuna (curtida al cromo o al vegetal) y piel ovina (con lana y sin lana), desglosándose en etapas para cada uno de los dos procesos.

ETAPA	Piel vacuna	Piel pequeña (ovino)
Remojo	Tensoactivos no iónicos (óxido de etileno + ács. grasos) Bactericidas Agentes humectantes	Tensoactivos no iónicos (óxido de etileno + ács. grasos) Bactericidas Agentes humectantes
Pelambre y calero	Na ₂ S NaHS Ca(OH) ₂ Aminas, tensoactivos y enzimas	Na ₂ S NaHS Ca(OH) ₂ Aminas, tensoactivos y enzimas
Desencalado	Ác. orgánico débil (láctico, cítrico, fórmico, etc.) NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ SO ₄ CO ₂	Ác. orgánico débil (láctico, cítrico, fórmico, etc.) NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ SO ₄ CO ₂
Rendido	Enzimas proteolíticos pancreáticos (principalmente tripsina) Detergentes Sal amónica o Na ₂ SO ₄ o NaCl Tensoactivo no iónico	Enzimas proteolíticos pancreáticos (principalmente tripsina) Serrín o caolín Sal amónica o Na ₂ SO ₄ o NaCl
Píquel	Agua salada o NaCl sólido HCOOH H ₂ SO ₄	Agua salada o NaCl sólido HCOOH H ₂ SO ₄
Desengrase		Agua salada, NaHCO ₃ Derivado de aldehído Isopropanol Tensoactivo no iónico (alcoholes o ácidos grasos oxietilenados) Tensoactivo aniónico (lauriletersulfato sódico)
Curtición	Sulfato básico de cromo(III) NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ o MgO Taninos vegetales: mimosa, castaño y quebracho	Sulfato básico de cromo(III) NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ o MgO
Neutralizado	NaCOOH o NaHCO ₃ NH ₄ HCO ₃	NaCOOH o NaHCO ₃
Recurtición	Resinas (acrílicas o de urea-formol) Organocromo MgSO ₄ Aceite sulfatado o sulfitado Taninos vegetales (mimosa, quebracho o castaño) o sintéticos (base fenólica o naftalensulfónica)	Resinas (acrílicas o de urea-formol) Organocromo Sal de cromo
Engrase	Tensoactivos Grasa sulfitada o sulfatada o ésteres sintéticos HCOOH Aceites crudos	Tensoactivos Grasa sulfitada o sulfatada o ésteres sintéticos HCOOH Aceites crudos

Planchado		Etanol y resinas
Esmerilado		Colas, silicatos y carborandum
Tintura	Colorantes aniónicos o catiónicos HCOOH NH ₃	Colorante ácido y aniónico HCOOH NH ₃
Acabados	Pigmentos y colorantes Lacas, caseína, hidrofugantes Ceras naturales y sintéticas Resinas acrílicas y uretanos Disolventes como componentes de productos comerciales: isopropanol, butilglicol, acetato de etilo, acetona, butilo	Pigmentos y colorantes Lacas, caseína, hidrofugantes Ceras naturales y sintéticas Resinas acrílicas Disolventes como componentes de productos comerciales: isopropanol, butilglicol, acetato de etilo, acetona, acetato de butilo Etanol

Figura 3.5. Materias primas utilizadas en los procesos de curtición de piel vacuna y pequeña.

Por lo que respecta a las emisiones (aguas residuales, residuos y emisiones a la atmósfera), la figura 3.6 muestra su composición para un proceso convencional de curtición, desglosándose por etapas.

ETAPA	Aguas residuales	Residuos	Emisiones
Conservación y almacenamiento		Sal	olores
Remojo	DQO, SS, SD, restos de suciedad, sal, nitrógeno orgánico, biocidas, tierra		
Pelambre, deslanado y calero	Sulfuro, DQO, SS, SD, cal, nitrógeno, biocidas, pH básico	Pelo, lana, lodos cálcicos	H ₂ S (accidentalmente), olores
Descarnado	pH básico	Carnazas	
Dividido		Recortes	
Desencalado y rendido	DQO, SS, SD, nitrógeno, sulfuro, sales cálcicas		NH ₃ , polvo, H ₂ S (accidentalmente)
Píquel	DQO, SD, sal, pH ácido, fungicidas		humos ácidos, H ₂ S (accidentalmente)
Desengrase	DQO, SD, tensoactivos, disolventes orgánicos y grasas	Residuos de destilación y de tratamiento de aguas residuales	
Curtición	Cr(III), sal, SS, DQO, SD, fungicidas, agentes complejantes, pH ácido	Desechos de pieles, lodos de tratamiento de aguas residuales	
Dividido y rebajado		Virutas de rebajado y dividido	Polvo (si se procesa en seco)
Neutralizado	DQO, SS, SD, curtientes no fijados, tensoactivos		NH ₃ , SO ₂
Recurtición	Como curtición	Como curtición	
Blanqueo	Carga orgánica		SO ₂

Tintura	Color elevado, agentes colorantes, AOX, disolventes orgánicos	Restos de productos químicos y colorantes	NH ₃ , formaldehído, fenoles
Engrase	Compuestos orgánicos halogenados (AOX), tensoactivos, restos de productos engrasantes		
Secado			Calor, vapores ácidos
Op. mecánicas: esmerilado, etc.		Polvo	
Acabados	Disoluciones acuosas de agentes de acabado, disolventes orgánicos	Restos de productos químicos	Vapores orgánicos, formaldehído
Tratamiento del aire	Aguas residuales del scrubber húmedo	Lodos del tratamiento de las aguas residuales, filtros y polvo	
Tratamiento de aguas residuales		Lodos, filtros y diversos materiales	NH ₃ , H ₂ S (accidentalmente), olor (según proceso).
Tratamiento de residuos	Depende del tratamiento a que se someta el residuo.		

*Figura 3.6. Aguas residuales, residuos y emisiones a la atmósfera en las diversas etapas del proceso de curtición.
(Fuente: Reference document on Best Available Techniques for the tanning of hides and skins. Marzo 2001.)*

La cuantificación del consumo de agua y productos químicos puede realizarse a partir de datos estadísticos. En las tablas siguientes se muestran los promedios obtenidos a partir de distintas fuentes.

La figura 3.7 muestra los valores para una curtición de cuero vacuno salado curtido al cromo.

CUEROS VACUNOS CURTIDOS AL CROMO									
Etapas	Agua (m ³ /t)	SS Kg/t	DQO Kg/t	DBO Kg/t	TKN Kg/t	S ²⁻ Kg/t	Cr Kg/t	Cl ⁻ Kg/t	SO ₄ ²⁻ Kg/t
Ribera ¹	7-25	70-120	120-160	40-60	9-14	4-9	—	120-150	5-20
Curtición	1-3	5-10	10-20	3-7	0-1	—	2-5	20-60	30-50
Post-curtición	4-8	10-20	15-40	5-15	1-2	—	1-2	5-10	10-40
Acabado	0-1	0-5	0-10	0-4	—	—	—	—	—
TOTAL	12-37	85-155	145-230	48-86	10-17	4-9	3-7	145-220	45-110
¹ Desde remojo hasta desencalado Fuente: World Leather, noviembre 1996.									

Figura 3.7. Valores de carga contaminante para un proceso convencional de cueros vacunos salados curtidos al cromo.

La figura 3.8 muestra la tabla de valores para una curtición de piel ovina curtida al cromo.

PIELES DE OVINO SIN LANA CURTIDOS AL CROMO									
Etapas	Agua (L/piel)	SS g/piel	DQO g/piel	DBO g/piel	TKN g/piel	S ²⁻ g/piel	Cr g/piel	Cl ⁻ g/piel	SO ₄ ²⁻ g/piel
Ribera	65-90	150-300	250-600	100-260	15-30	6-20	—	150-400	5-40
Desengrase- curtición	15-25	15-30	50-300	20-100	4-10	—	8-12	40-200	30-50
Post-curtición	30-50	10-20	30-100	15-35	2-4	—	1-3	20-40	10-20
Acabado	0-7	0-2	0-5	0-2	—	—	—	—	—
TOTAL	110-170	175-352	330-1005	135-397	21-44	6-20	9-15	210-640	45-110
Fuente: IUE comission.									
Estudios realizados en varias empresas del sector.									

Figura 3.8. Valores de carga contaminante para un proceso convencional de cueros ovinos sin lana.

Para poder comparar con la tabla anterior (figura 3.6), si se considera que una tonelada son unas 400 pieles ovinas, el consumo de agua se encuentra entre 44 y 106 metros cúbicos por tonelada y los SS entre 70 y 140 Kg/Tn, la DQO entre 130 y 400 Kg/Tn, y el cromo entre 4 y 6 Kg/Tn. La diferencia principal es el mayor consumo de agua para pieles ovinas respecto a cueros vacunos.

La figura 3.9 muestra la tabla de valores para una curtición de piel ovina con lana curti-
da al cromo. Se observa que para el caso de piel con lana el consumo de agua es mayor que para pieles sin lana.

PIELES DE OVINOS CON LANA CURTIDAS AL CROMO									
Etapas	Agua (L/piel)	SS g/piel	DQO g/piel	DBO g/piel	TKN g/piel	S ²⁻ g/piel	Cr g/piel	Cl ⁻ g/piel	SO ₄ ²⁻ g/piel
Ribera	85-100	100	550	150	16	—	—	400	—
Curtición	70-80	15	150	45	2	—	15	460	—
Tintura	35-70	80	80	25	3	—	5	50	—
TOTAL	190-250	195	780	220	21	—	20	910	—
Fuente: Datos de la industria española.									
Estudios realizados en varias empresas del sector.									

Figura 3.9. Valores de carga contaminante para un proceso convencional de cueros ovinos con lana.

Por lo que se refiere a curtición vegetal, las tablas de las figuras 3.10 y 3.11, muestran los productos utilizados y los valores de consumos de agua y carga expresada como DQO para el caso de curtición vegetal para los dos casos más usuales en este tipo de curtición: marroquinería y suelas de zapato.

CUERO CURTIDO AL VEGETAL PARA MARROQUINERÍA			
Etapas	Consumo de agua (m³/Tn)	DQO (Kg/Tn)	Productos usados / Composición de efluentes
Remojo preliminar	≈18		Tensoactivos, biocidas / estírcol, sangre, sal, AOX
Remojo - calero			Cal, sulfuro sódico / proteína residual del pelo y cuero, grasa, productos de degradación.
Desencalado - rendido y lavado			Sulfato amónico, oxalatos, CO ₂ , enzimas/ epidermis, pelo, restos de proteínas, sales solubles
Curtición			Curtientes vegetales y sintéticos / productos de degradación orgánica
Engrase			Agentes de engrase, emulsionantes y fibras de cuero
Recurtición, tintura, engrase, lavado	≈5		Recurtientes sintéticos y vegetales, colorantes, grasas, emulsionantes
TOTAL	15 - 30	150	

Figura 3.10. Valores de consumo de agua, carga contaminante expresada como DQO, productos usados y composición de efluentes para el proceso de curtición de cuero al vegetal para marroquinería.

Fuente: Datos de la industria española.

CUERO CURTIDO AL VEGETAL PARA SUELA			
Etapas	Consumo de agua (m³/Tn)	DQO (Kg/Tn)	Productos usados y composición efluentes
Remojo	16 - 18	≈150	Tensoactivos, biocidas / estírcol, sangre, sal, AOX
Calero			Cal, sulfuro sódico / proteína residual del pelo y cuero, grasa, productos de degradación
Desencalado y rendido			Sulfato amónico, oxalatos, CO ₂ , enzimas/ epidermis, pelo, restos de proteínas, sales solubles
Curtición	≈2	≈50	Curtientes vegetales y sintéticos / productos de degradación orgánica
TOTAL	≈20	≈200	

Figura 3.11. Valores de consumo de agua, carga contaminante expresada como DQO, productos usados y composición de efluentes para el proceso de curtición de cuero al vegetal para cuero.

Fuente: Datos de la industria española.

Finalmente, para los residuos sólidos es posible cuantificar la fracción respecto a la cantidad de residuos total en el caso de cueros vacunos salados curtidos al cromo. Estos datos se muestran en la tabla de la figura 3.12.

Residuos	%
Recortes de piel en bruto	2 - 5
Carnazas	25 - 35
Serrajes	10 - 20
Rebajaduras, recortes y serrajes cromados	10 - 20
Polvo	0,2 - 10
Pigmentos, lacas y otros productos	0,5
Lodos de planta de tratamiento de aguas residuales	40 - 50
Embalajes	1,5
Fuente: Datos de la industrial española.	

Figura 3.12. Residuos

Las opciones para la reutilización, reciclado, recuperación o valorización son discutidas en el apartado 4.4.

4. LAS MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES EN EL SECTOR DE CURTIDOS

En el capítulo anterior se han presentado los datos de consumos y emisiones de las etapas involucradas en el proceso de curtición. A partir de estos datos, se presentan en este capítulo las mejores técnicas disponibles para afrontar los problemas derivados de los consumos de recursos o de las emisiones que se producen durante el proceso. Los puntos clave en los que se debería actuar son el consumo de agua, el uso adecuado y sustitución de ciertos productos químicos y la reducción de residuos.

En el primer apartado se discutirán las alternativas a cada una de las etapas del proceso de curtición descritas en los capítulos 2 y 3. A continuación se presentarán las posibilidades de sustitución de los productos químicos utilizados en el proceso por otros menos peligrosos o más respetuosos para el medio ambiente. Finalmente se discutirán brevemente otros factores a tener en cuenta como la administración y gestión ambiental de la empresa, la gestión y tratamiento del agua, residuos y aire, la energía o la descontaminación de suelos.

4.1 Integración de técnicas MTDs en los procesos.

En este apartado se presenta, para cada una de las etapas del proceso de curtición los principales impactos ambientales, las opciones de mejora y sus ventajas, y finalmente se describen con un poco más de detalle las técnicas reconocidas como MTDs.

Etapas	Conservación y remojo
Principales impactos ambientales	Consumo de agua y elevada DQO de las aguas residuales Elevado contenido en sales (cloruros) de las aguas residuales Malos olores y AOX elevadas
Opciones de mejora	<ul style="list-style-type: none"> - Reducir al mínimo posible la cantidad de sal utilizada, en el matadero o usando biocidas. - Uso de cuero fresco, pero solo es viable cuando el tiempo que se tarda en empezar el proceso de curtición no excede de unas pocas horas a temperatura ambiente. - En aquellos casos que sea posible, conservar la piel seca. - Conservación por enfriamiento. - Recuperación de la sal por despolvado. - Utilizar para los primeros baños de remojo los baños de lavado, de descalcado, rendido u otros (postdepuración, etc.) con el objetivo de reducir el consumo de agua (seguramente será necesario algún pretratamiento: filtración, decantación).
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Reducción de la presencia de sal en aguas residuales - Reducción del consumo de agua

MTDs en la etapa de conservación y remojo

1) Enfriamiento y uso de cuero fresco:

Enfriar el cuero o la piel se considera un método de conservación a corto plazo, y ambientalmente correcto.

Hay diferentes métodos para enfriar:

- por contacto con trozos de hielo,
- pasar las pieles por un tanque de glicol-agua fría y añadir hielo al container,
- utilizando unidades de refrigeración.

Las limitaciones de este tipo de procesos se refieren a que el matadero debe estar cercano a la fábrica de curtidos, las pieles deben procesarse como máximo después de una semana, no es posible comprar grandes stocks de pieles cuando los precios son bajos, el consumo de energía puede ser prohibitivo y el sistema es inviable si una buena parte de las pieles van para importación o exportación.

Si las pieles se conservan a 10-15°C deberán procesarse al cabo de 24 horas como máximo.

Un posible método sería el siguiente: lavar las pieles inmediatamente, descarnar, someter a un proceso de desinfección ligero y enfriar a unos 5°C. En este estado las pieles podrían ser procesadas hasta una semana después. Cabe decir que, en ocasiones, se observa en el producto acabado manchas debidas a que con el enfriamiento sufrido no desaparecen las venas de sangre, motivo por el cual este proceso no sería adecuado para pieles de alta calidad.

Fuente: Datos de la industria española.

2) Reducir tanto como sea posible la cantidad de sal usada:

La realización del lavado, recortado, descarnado y conservación en los mataderos reduce el peso de cueros y pieles, con lo cual se reduce la cantidad de sal necesaria para su conservación. Esta práctica no es una medida a aplicar por los curtidores si no que deberían hacerlo los mataderos y comerciantes de piel. Para el caso de nuevas fábricas de curtidos, la cercanía a los mataderos podría ser un factor a tener en cuenta. Con esta práctica se puede reducir en un 18-24 % el peso de piel a tratar y en un 12 % el consumo de sal¹.

Otra posibilidad es el uso de conservantes o biocidas combinados con la sal. Este método permite reducir significativamente la cantidad de sal utilizada sin perjudicar la calidad de las pieles acabadas, con lo cual se reduce el contenido en sal de las aguas residuales². El estudio económico demuestra que es una metodología económicamente viable.

Fuentes: 1. Willy Frendrup: Practical Possibilities for Cleaner Production in Leather Processing. Danish Technological Institute. 1999.

2. J. M. Adzet y M. Pintó. Información técnica de AIICA. Vol. V, nº 2. Abril 1999.

Etapas	Descarnado
Principales impactos ambientales	DQO y suciedad en las aguas residuales. Residuos sólidos de grasas y restos de carne. Consumo de agua.
Opciones de mejora	<ul style="list-style-type: none"> - Descarnado en verde, asegurando que antes de descarnar el cuero o piel está limpio ya que, en caso contrario, podría dañarse la piel.
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Reducción del consumo de agua y productos químicos de hasta un 10-20%.

Etapas	Pelambre y calero
Principales impactos ambientales	DQO, suciedad, sulfuros, nitrógeno en las aguas residuales. Residuos sólidos de pelo y lodos cálcicos. Consumo de agua.
Opciones de mejora	<p>Malos olores.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tecnología de recuperación de pelo. - Reducción del consumo de sulfuro usando enzimas y/o aminos. - Reciclado de los licores de sulfuro, previo filtrado y ajuste de la concentración de productos químicos. No aconsejable para pieles de alta calidad. - Prevención de las emisiones de sulfuro de hidrógeno mediante segregación de los efluentes y tratamiento de los mismos.
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - La recuperación del pelo permite reducir la DQO y el nitrógeno en aguas residuales y la cantidad de lodos. - La reducción del consumo de sulfuro permite reducir la concentración de sulfuros y DQO en las aguas residuales. - El reciclado de los licores de sulfuro permite ahorrar en productos químicos, consumo de agua y DQO en los efluentes. - La prevención de las emisiones de sulfuro de hidrógeno permite reducir el riesgo asociado a la formación de sulfuro de hidrógeno.

MTDs en la etapa de pelambre y calero

1) Utilizar tecnologías con recuperación de pelo.

Se consigue mediante el ajuste de la alcalinidad y la reducción de los agentes, de forma que ataquen las raíces del pelo sin destruirlo. El pelo es recuperado intacto del baño mediante recirculación.

Para pieles vacunas estas técnicas son bien conocidas y permiten obtener, para muchos casos, cueros de alta calidad.

Fuente: Carlos S. Santera. World Leather, nov. 1999.

Para pieles de cordero se recupera el pelo mediante la operación de pintado, que consiste en aplicar una pasta semifluida compuesta por material inerte (caolín...), sulfuro sódico e hidróxido de cal, por el lado carne. El proceso dura varias horas a una temperatura máxima de 30 °C.

Las principales ventajas de estos métodos son la reducción de carga contaminante de las aguas residuales (SS, DQO, DBO, nitrógeno, sulfuro) y del volumen de lodos (15-30%).

En la figura 4.1 (página siguiente) se presenta un balance de las mejoras que supone el uso de esta tecnología al ser aplicada a un caso real a escala industrial.

2) Reducir el consumo de sulfuros usando preparaciones enzimáticas.

La reducción total del sulfuro no es posible, pero sí se puede reducir considerablemente. Combinaciones de enzimas y aminos se pueden añadir para facilitar el pelambre reduciendo la cantidad de sulfuro necesaria. El proceso requiere de un control mediante análisis químico.

Para pieles ovinas la sustitución parcial del sulfuro no es aconsejable debido a la necesaria revalorización de la lana como subproducto.

La principal ventaja es la reducción de la DQO y el contenido en sulfuros en las aguas residuales del orden del 40-70%.

3) Recircular licores usados para el procesado de pieles de cordero.

Los baños de sulfuros pueden ser recirculados, si previamente han sido filtrados, para eliminar los sólidos en suspensión y las concentraciones de productos químicos ajustadas. Se considera que los baños pueden ser reciclados un máximo de 10 veces. Esta técnica ha sido usada desde hace años, y es más frecuentemente usada en el caso de pieles de cordero deslanadas por pintado.

Las principales ventajas son la disminución del consumo de agua (entre un 50 y 70 %) y productos químicos, de la carga contaminante de las aguas residuales y de la cantidad de lodos.

Fuentes: Willy Frendrup: Practical Possibilities for Cleaner Production in Leather Processing. Danish Technological Institute. 1999.

Stazione Sperimentale (Italia). Italian BAT contribution. 1998.

Scheijgrond, J. W. BAT in tanneries (Draft). BLC.

BASF. The ecological aspects of leather manufacture. 1997.

R.D.Higham Low waste technology suitable for tanneries in developing economies. 1994.

A continuación se muestra un ejemplo de los beneficios ambientales y económicos de la aplicación de las MTDs. Este caso se refiere a sustituir el pelambre tradicional por el pelambre con recuperación de pelo. Los datos que se presentan se refieren a un estudio realizado en 1996 por trece empresas de Igualada de curtición de piel vacuna¹.

			Proceso sin recuperación de pelo	Proceso con recuperación de pelo	Ahorro
Entradas	Materias primas (piel)	(Tn/mes)	2000	2000	—
	Agua	(m ³ /mes)	42000	30000	29 %
	Productos químicos	(Tn/mes)	190	145	24 %
Salidas	Aguas residuales	DQO (%)	100	60	40 %
		MES (%)	100	40	60 %
Costes anuales (miles €)	Residuos (pelo)	(Tn/mes)	—	400	—
	Consumo de agua		47.2	33.7	13.5
	Vertido de aguas residuales		1304.2	751.3	552.9
	Productos químicos (sulfuro, cal y auxiliares)		740.5	614.8	125.6
	Mantenimiento y control		—	240.4	-240.4
	Gestión de residuos (pelo)		—	79.3	-79.3
AHORRO ANUAL (miles de euros)					372.3

Figura 4.1. Balance de materia y económico del pelambre con y sin recuperación de pelo.

En la tabla se observa cómo, por lo que respecta al consumo de agua y productos químicos, se producen reducciones muy significativas:

- el consumo de agua pasa de 21 a 15 metros cúbicos por tonelada de piel (29 % de reducción);
- el consumo de productos químicos (sulfuro, cal y auxiliares) pasa de 95 a 72.5 Kg de productos por tonelada de piel (24 % de reducción).

Por lo que se refiere a las aguas residuales se observa una reducción muy importante de la DQO y los sólidos en suspensión (un 40 % y 60 % respectivamente). Esto es debido a que en el pelambre con recuperación de pelo éste no va a las aguas residuales, sino que se recupera como residuo sólido (400 toneladas al mes con un 25 % de materia seca). Una posible valorización de este residuo sólido disminuiría aun más los costes del proceso.

En cuanto al balance económico, decir que se consiguen ventajas debido al menor consumo de agua y productos químicos, y a la disminución del coste del tratamiento de las aguas residuales. En contrapartida, aparecen los costes de mantenimiento y control del nuevo proceso y de gestión del residuo sólido. Aún así, el ahorro anual es de 372300 euros. Considerando que la inversión necesaria para realizar las modificaciones en el proceso es de unos 600000 euros, se deduce que el período de retorno de la inversión es de 1,6 años.

¹ Fuente: <http://www.gencat.es/mediamb/cema/files/fitxa/fitxa12.pdf>

Etapas	Dividido
Principales impactos ambientales	Residuos sólidos.
Opciones de mejora	- Dividido en calero (tripa) en lugar de dividido después de curtición.
Ventajas	- Reducción del consumo de agua y de productos químicos. - Reducción de los residuos sólidos curtidos.

MTDs en la etapa de dividido

1) Dividido en calero.

En la mayoría de casos, el dividido después de calero es ambientalmente más correcto que el dividido después de curtición.

Las ventajas son las siguientes:

- mayor rendimiento en superficie,
- el serraje puede ser curtido o utilizado para la manufactura de productos derivados del colágeno (gelatina...). En este último caso, se reduce el consumo de agua y de productos químicos en las etapas posteriores puesto que solo una parte del cuero se procesa,
- reducción del tiempo de las etapas posteriores,
- reducción de la cantidad de residuos sólidos curtidos,
- al obtenerse cueros y serrajes más delgados el desencalado con CO₂ es más efectivo.

Inconvenientes del dividido en calero:

- la manipulación de la piel es más dificultosa y debido al pH muy alcalino comporta más riesgo para los trabajadores.
- en algunos casos (cueros muy delgados antes de dividir, cueros para empeine de calzado o cuando necesitamos un grosor muy ajustado) el dividido en calero puede no ser la mejor opción.
- la inversión para la máquina de dividir es alta.

Fuentes: Scheijgrond, J. W. BAT in tanneries (Draft). BLC.

R.D.Higham Low waste technology suitable for tanneries in developing economies. 1994.

2) Potenciar el uso del serraje.

Etapas	Desencalado y rendido
Principales impactos ambientales	Aguas residuales alcalinas con un alto contenido de nitrógeno.
Opciones de mejora	<ul style="list-style-type: none"> - Desencalado mediante CO₂ en lugar de sulfato amónico. - Sustitución de sales amónicas por ácidos orgánicos: ácido bórico, láctico, fórmico, acético.
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - El uso de CO₂ en lugar de sulfato amónico permite reducir en gran parte el contenido de nitrógeno y la DBO de las aguas residuales. - Reducción del contenido en nitrógeno de las aguas residuales, aunque puede aumentar la DQO.

MTDs en la etapa de desencalado y rendido

1) Sustitución parcial del sulfato amónico por CO₂.

El uso del dióxido de carbono como sustituto de las sales amónicas para el desencalado es una tecnología de menor impacto ambiental. La sustitución puede ser total para cueros no demasiado gruesos y, en el caso de no poderse sustituir totalmente, se puede utilizar conjuntamente con otros auxiliares, tales como ácidos orgánicos débiles.

La posible formación de H₂S puede prevenirse mediante la adición de agua oxigenada o bisulfito sódico. El bisulfito sódico tiene el inconveniente de que puede dar lugar a la formación de SO₂ y el agua oxigenada puede dañar los bombos de madera, razón por la cual hay que dosificar muy bien la cantidad a utilizar.

La forma de utilización más frecuente es la inyección directa en el bombo de dióxido de carbono gas, que se disuelve dando ácido carbónico, el cual actúa como ácido débil disminuyendo el pH del baño.

Las ventajas de este método son la reducción en un 20-30 % del nitrógeno Kjeldhal y entre un 30-50 % la DBO de las aguas residuales de curtición. Además contribuye a mejorar la calidad de las pieles puesto que la disminución suave del pH da lugar a una flor más suave y una tintura final más igualada.

Como desventaja cabe citar que el proceso de desencalado con CO₂ suele ser más largo que el convencional. El coste puede ser superior pero se compensa por el ahorro en el tratamiento de los efluentes.

2) Sustitución de sales amónicas por ácidos débiles.

Ácido bórico, láctico, fórmico, acético, lactato de magnesio o ésteres de ácidos orgánicos pueden ser sustitutos de las sales amónicas. La ventaja es que se reduce el nivel de nitrógeno en las aguas residuales aunque puede aumentar la DQO.

Fuentes: Kustula, V., Weaver, A.; BAT candidate for tanning industry: deliming using carbon dioxide. University of Jyväskylä (Finlandia).

The ecological aspects of leather manufacture. BASF, 1997.

Etapas	Piquel
Principales impactos ambientales	Aguas residuales muy ácidas y con cloruros.
Opciones de mejora	<ul style="list-style-type: none"> - Optimización del baño: se puede reducir el baño hasta un 50 % en algunos casos. No suele ser posible en el caso de piel pequeña o en algún otro caso en que se provocan daños a la piel. - Reciclado de licores de piquel, excepto para pieles o cueros de alta calidad. - Piquel sin sal o con reducción de sal utilizando polímeros de ácidos sulfónicos.
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Disminución del volumen de efluente, de la cantidad de sal y de ácidos. - Disminución de la cantidad de sal, aunque aumenta la DQO y no está claro el efecto medioambiental de los ácidos sulfónicos.

MTDs en la etapa de piquel
<p>1) Reciclar y reutilizar licores de piquel</p> <p>El reciclado de baños de piquel permite reducir la cantidad de sal en el efluente, a la vez que se puede disminuir su consumo en un 80 % y el consumo de ácidos (principalmente fórmico) en un 10-25 %.</p> <p>Antes de reutilizar los baños hay que controlarlos y ajustarlos para tener un buen control del proceso. En caso de realizarse de forma inadecuada podría repercutir en la calidad final del producto.</p> <p>2) Piquelar con baños cortos</p> <p>El proceso de piquel en baños cortos reduce el consumo de agua en un 50-60 % (equivalente a 0.5 - 0.6 m³ por tonelada de cuero descarnado), sal y ácidos.</p> <p>Algunos tipos de pieles pueden resultar dañadas si se procesan en baño corto, por lo que este método puede ser inadecuado.</p> <p>Fuentes: R.P. Pearson et al. BLC Information Document number 200. BATs. 1999. R.D.Higham Low waste technology suitable for tanneries in developing economies. 1994. Aplicaciones del manual media a sectores industriales - Sector de curtidos de pieles animales. 1997.</p>

Etapas	Desengrase
Principales impactos ambientales	Emisión de COVs y tensoactivos (sobretudo para piel pequeña).
Opciones de mejora	<ul style="list-style-type: none"> - Desengrase acuoso de corderos con solvente orgánico y tensoactivo no-iónico. - Desengrase acuoso de corderos con tensoactivo no-iónico. A veces (alto contenido en grasa) no es suficiente este método para desengrasar totalmente la piel. - Optimización del uso de disolventes orgánicos para el desengrase en seco de corderos en máquinas de ciclo cerrado. - Separación de la grasa de corderos para su reutilización.
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Recuperación del disolvente, siempre y cuando no se utilicen mezclas. - No usa disolventes, aunque a menudo la grasa emulsionada con el agua contribuye a aumentar la DQO de los efluentes. - Recuperación de disolvente, siempre y cuando no se utilicen mezclas. - Disminución de la emisión de disolventes y de la DQO.

MTDs en la etapa de desengrase de pieles de cordero

1) Desengrase acuoso de corderos con tensoactivo no-iónico.

El desengrase acuoso requiere el uso de varios baños hasta un total del 100% de agua a 60°C, y la adición de tensoactivo no-iónico (3-10 %).

Es recomendable utilizar productos fácilmente biodegradables, aunque para pieles de corderos muy grasas es difícil encontrar una alternativa para el uso de nonilfenol etoxilados (NPEs)⁽¹⁾

Cuando el primer baño (1.5-2.0 L/piel) es tratado separadamente por calentamiento a 90 °C se puede eliminar el 60-80 % de la DQO. Posteriormente se pueden reducir (tratamiento físico-químico seguido de biológico) el 90 % de nonilfenol (NP) y 98 % de nonilfenol etoxilado (NPE).

2) Desengrase en seco en máquinas de ciclo cerrado.

El uso de disolventes orgánicos es muy frecuente para el caso de corderos.

Este proceso se realiza en máquinas de ciclo cerrado con minimización de emisiones de aire y aguas (por ejemplo con filtros de carbón activo).

Los disolventes pueden ser recuperados por destilación hasta un 80 %, siendo los niveles de emisiones muy bajos. Esta recuperación es más difícil si se usan mezclas de disolventes.

Fuente: R.D.Higham. Low waste technology suitable for tanneries in developing economies. 1994.

¹ Directiva 76/769/CE respecto a la limitación de la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos y su modificación por la Directiva 2003/53/CE.

Etapas	Curtición al cromo
Principales impactos ambientales	Efluentes ácidos con contenido apreciable de cromo(III) y de diversos auxiliares. DQO bastante elevada.
Opciones de mejora	<ul style="list-style-type: none"> - Incremento del rendimiento de la curtiembre al cromo. - Procesos de alto agotamiento. - Reciclado y reutilizado de baños de cromo: reciclado de baños de curtiembre para piquel o para curtiembre. - Recuperación del cromo por precipitación. - Precurtición con agentes libres de cromo, por ejemplo poliacrilatos, derivados aldehídos, sintanes o silicatos.
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Disminución del cromo en los efluentes. - Reducción del consumo de cromo y de la cantidad de cromo en los efluentes. - Se reduce el consumo de sal y la descarga de cromo a los efluentes. - Disminución de la concentración en los efluentes. - Reducción del consumo y contenido de cromo en efluentes.

MTDs en la etapa de curtiembre al cromo

1) Aumentar el rendimiento del proceso de curtiembre

Algunas acciones pueden ayudar a mejorar el rendimiento de la etapa de curtiembre: optimizar la oferta de cromo, modificar parámetros del proceso (volumen de baño, pH, temperatura, velocidad del bombo) o alargar el tiempo para facilitar la penetración.

Las ventajas son una reducción del consumo de productos químicos y del volumen de aguas residuales. Puede conseguirse fijar hasta el 80-90 % del cromo.

Estas medidas deben realizarse en combinación con una recuperación del cromo (mediante precipitación-filtración-redisolución) de las aguas residuales con contenidos superiores a 1 g Cr_{total}/L. Esta operación puede no ser viable si no existe una planta especializada o si los licores recuperados deben usarse para pieles de alta calidad.

Modificar algunas etapas previas también puede ayudar en la etapa de curtiembre: un calero en profundidad ayuda a la fijación del cromo y el dividido permite mejorar la penetración.

2) Utilizar métodos de alto agotamiento

Se puede conseguir un agotamiento alto del baño de dos formas:

- usando productos curtientes modificados de forma que penetren mejor
- usando productos curtientes especiales (ácidos aromáticos dicarbónicos) que aumentan el número de grupos reactivos del colágeno donde se fija el cromo.

Las ventajas son una reducción del consumo de productos y del contenido en cromo de las aguas residuales. Este método puede no ser adecuado para pieles de alta calidad.

Fuentes: R.P. Pearson et al. BLC Information Document number 200. BATs. 1999.

Willy Frendrup: Practical Possibilities for Cleaner Production in Leather Processing. Danish Technological Institute. 1999.

Etapas	Curtición al vegetal
Principales impactos ambientales	Los agentes no tánicos permanecen en la solución y son descargados a los efluentes causando una elevada DQO y color, además de que algunos tienen una muy baja biodegradabilidad.
Opciones de mejora	<ul style="list-style-type: none"> - Curtición con baño corto. - Sistema Liritan: curtición en molineta durante un tiempo largo (de 7 a 21 días).
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Disminución del consumo de producto curtiente y de la cantidad de efluentes.

MTDs en la etapa de curtición vegetal

1) Utilizar métodos de alto agotamiento

Para curtición en bombos utilizar baños muy cortos para conseguir una buena penetración de los agentes tánicos.

Para curtición en molineta, piquelar y precurtir con ácido sulfúrico y polifosfatos antes de proceder a la curtición durante un período de 7 a 21 días. Aproximadamente un 87 % de los agentes curtientes se fijan a la piel.

Fuente: Willy Frendrup. Practical Possibilities for Cleaner Production in leather Processing. Danish Technological Institute. 1999.

Etapas	Operaciones de post-curtición
Principales impactos ambientales	Aguas residuales de elevada DQO. En algunos casos, emisión de otros productos utilizados: amoníaco, colorantes, etc.
Opciones de mejora	<ul style="list-style-type: none"> - Minimizar la oferta de productos químicos y optimizar los procesos para conseguir un alto agotamiento. - Para el proceso de tintura, cuando sea posible, usar colorantes no halogenados, usar composiciones acuosas en lugar de solventes. - Aplicar tecnologías de secado a baja temperatura u otras que reduzcan el consumo energético.
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Ahorro en el consumo de productos químicos. - Disminuyen las emisiones de componentes indeseables. - Ahorro de energía.

MTDs en la etapa de post-curtición

1) Agotamiento de los productos químicos utilizados.

Mediante la optimización de los procesos se puede conseguir un mayor agotamiento de productos recurtientes, colorantes o engrasantes, así como también el contenido en sales de los baños residuales.

2) Optimizar la eliminación de agua en las etapas anteriores al secado, cuando sea posible, para economizar en la etapa de secado.

Etapas	Acabado
Principales impactos ambientales	Batanado y esmerilado: generación de polvo. Aplicaciones superficiales, pigmentar, etc.: COVs.
Opciones de mejora	<ul style="list-style-type: none"> - Aplicar técnicas de captación de polvos. - Aplicar tecnologías de acabado a cortina, roller o con pistolas de baja presión (HVLP) o air-less.
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Disminución de la emisión de polvos.
	<ul style="list-style-type: none"> - Ahorro de productos químicos y disminución de las emisiones.

MTDs en la etapa de acabado
<p>1) Máquina de acabado Roller.</p> <p>El acabado es aplicado mediante unos rodillos con una trama de huecos que recogen la solución del acabado y la depositan mecánicamente en la superficie.</p> <p>Respecto al método clásico de pulverización permite una reducción de hasta un 70 % de productos de acabado.</p> <p>2) Acabado a cortina.</p> <p>La piel o cuero atraviesa una cortina de un film líquido de acabado que se deposita sobre la superficie. Esta técnica es usada solamente para acabados con un film grueso.</p> <p>3) Pistolas de pulverización HVLP.</p> <p>Equipos de pulverización que utilizan gran cantidad de aire a baja presión, con lo cual se consigue un efecto de rebote mucho menor y se ahorra en productos químicos. Permite mejorar la eficacia de la pulverización hasta un 75%. No es utilizable para algunos tipos de productos. Se usa principalmente para tapicería.</p> <p>4) Pistolas de pulverización air-less</p> <p>El acabado es proyectado sin la utilización de aire con lo cual se secan menos los vapores. Permite mejorar la eficacia de la pulverización hasta un 75 %.</p>

4.2 Sustitución de productos químicos.

A continuación se comentan los productos químicos utilizados en el proceso de curtición que sería conveniente fueran sustituidos, o su consumo disminuido. La mayoría de ellos son utilizados tanto para curtición de piel vacuna como ovina, por lo tanto no se distinguirá entre los dos casos.

Respecto a la sustitución de productos químicos se considera MTD:

- sustituir productos perjudiciales para el medio ambiente por otros menos perjudiciales,

- mantener un inventario de entradas y salidas,
- determinar los parámetros adecuados para monitorizar las emisiones al medio ambiente,
- ejercer una dirección responsable que incluya acciones que favorezcan el conocimiento de los productos químicos que se aplican, formación y preparación del personal, información de seguridad y medidas de seguridad para los trabajadores y el medio ambiente.

Biocidas

Producto	Compuestos orgánicos halogenados.
Función	Conservar los cueros y pieles del ataque de hongos y bacterias, antes de empezar el proceso de curtición. Por tanto, la propiedad que se busca en ellos es su toxicidad.
Etapas donde se usa	Conservación, remojo, piquel y curtición.
Inconvenientes	Emisión de compuestos orgánicos halogenados absorbibles (AOX)
Alternativas	<ul style="list-style-type: none"> - Utilizar la dosis más baja posible de productos - Sustituir por productos de más bajo impacto ambiental y toxicidad.

MTDs para la sustitución de biocidas

1) Sustituir por productos de más bajo impacto ambiental y toxicidad

Diversos compuestos orgánicos halogenados se han utilizado durante mucho tiempo: bronopol, tiadiazina, etc. Estos pueden ser sustituidos por productos de más bajo impacto ambiental y toxicidad como por ejemplo dimetil-ditiocarbamato sódico o potásico.

Fuentes: R.P. Pearson et al. BLC Information Document number 200. BATs. 1999.

Compuestos orgánicos halogenados

Producto	Disolventes halogenados
Función	Propiedades desengrasantes
Etapas donde se usa	Desengrase
Inconvenientes	Emisión de compuestos orgánicos halogenados absorbibles (AOX)
Alternativas	<ul style="list-style-type: none"> - Procesos de desengrase acuosos (inconveniente: se genera gran cantidad de aguas residuales) - Uso de disolventes no halogenados: alquilpoliglicoleter, carboxilatos, etc. (Precaución en el almacenaje, manipulación, transporte y en las emisiones)

MTDs para la sustitución de disolventes halogenados para el desengrase

1) Sustitución por disolventes no halogenados o sistemas de desengrase acuosos.

Alquilpoliglicoleter, carboxilatos, alquiletersulfatos, alquilsulfatos y sulfonatos pueden ser usados como sustitutos de los disolventes halogenados.

Hay que tomar precauciones en el almacenaje, manipulación, transporte y en las emisiones. Estas pueden consistir en usar sistemas de ciclo cerrado o recuperar disolventes.

Se aconseja el uso de un solo disolvente en vez de mezcla, para facilitar la posible recuperación por destilación.

Fuente: Lindemann, Z., Stellungnahme der LAWA zu Kapitel 4 des BREF-Entwurfs, 1999.

Producto	Compuestos halogenados
Función	Propiedades engrasantes, repelentes de agua o retardantes de llama.
Etapas donde se usa	Engrase, post-curtición y acabados
Inconvenientes	Emisión de compuestos orgánicos halogenados absorbibles (AOX). La mayoría de los productos repelentes al agua necesitan sales metálicas (Cr, Al, Zr) para su fijación.
Alternativas	<ul style="list-style-type: none"> - Sustitución de productos en los procesos de engrase. - Sustitución de los repelentes de agua.

MTDs para la sustitución de compuestos orgánicos halogenados para engrase y auxiliares

1) Sustitución de procesos de engrase

Pueden usarse productos que no necesitan ser halogenados (por ejemplo aceites de pescado) y de elevado agotamiento.

Fuente: Hans Andres, BAT - Documentation of tanneries and leather factories in Austria. 1997.

European BAT documentation OE 013868/LR/sh. 1992.

2) Sustitución de los repelentes de agua

Se pueden usar sistemas con bajo contenido en halogenados o sin disolventes orgánicos, que no necesiten sales metálicas para su fijación.

Esta sustitución no siempre es posible, especialmente para productos de alta resistencia al agua o al aceite.

3) Sustitución de retardantes de llama

Sustitución de productos que contienen bromo o antimonio por productos basados en fosfatos.

Tensoactivos

Producto	Tensoactivos alquilfenoletoxilados (APEs), concretamente el más frecuente es el nonilfenoletoxilado (NPE).
Función	Propiedades detergentes y emulsionantes
Etapas donde se usa	Remojo, calero, desengrase, curtición y tintura
Inconvenientes	Puede degradarse a compuestos de cadenas más cortas y nonilfenol, los cuales son tóxicos
Alternativas	- Alcoholes etoxilados

MTDs para la sustitución de tensoactivos

- 1) Sustitución del nonilfenoletoxilado (NPE).
Pueden utilizarse en su lugar alcoholes etoxilados.

Agentes secuestrantes

Producto	Agentes complejantes tipo etilendiamintetraacetato (EDTA) y nitrilotriacetato (NTA).
Función	Para secuestrar cationes del agua.
Etapas donde se usa	Post-curtición y acabado
Inconvenientes	Pueden dificultar el tratamiento de aguas residuales
Alternativas	- Etilendiamindisuccinato (EDDS) o metilglicinadiacetato (MGDA).

MTDs para la sustitución de agentes secuestrantes

- 1) Sustitución por otros productos.
En lugar de EDTA y NTA pueden utilizarse EDDS o MGDA, que son productos más biodegradables.

Sulfato amónico

Producto	Sulfato amónico
Función	Disminuir el pH de la piel para proceder a continuación al rendido.
Etapas donde se usa	Desencalado.
Inconvenientes	Aguas residuales con alto contenido en nitrógeno.
Alternativas	- Desencalado mediante CO ₂ . - Sustitución de sales amónicas por ácidos orgánicos.

MTDs para la sustitución de sulfato amónico

- 1) Sustitución parcial del sulfato amónico por CO₂.
Véase MTDs en la etapa de desencalado y rendido en la página 39.

Cloruro sódico

Producto	Cloruro sódico
Función	Conservación de las pieles antes de transportarlas a la tenería
Etapas donde se usa	Conservación y piquel
Inconvenientes	La mayor parte del cloruro que contienen las aguas residuales de tenería tiene esta procedencia. El problema de los cloruros en las aguas residuales es su más que difícil depuración.
Alternativas	<ul style="list-style-type: none"> - Minimizar su uso en el proceso de curtición, por ejemplo mediante reciclado de baños de piquel. - Intentar que las pieles lleguen con menos contenido en sal o favorecer el trabajo con pieles frescas sin conservación.

Sulfuros

Producto	Sulfuros
Función	Depilación de las pieles
Etapas donde se usa	Pelambre
Inconvenientes	Presencia de sulfuros en las aguas residuales. Riesgo de formación de sulfuro de hidrógeno. Malos olores.
Alternativas	<ul style="list-style-type: none"> - Utilizar la cantidad más baja posible y estudiar su sustitución parcial por otros productos como enzimas o aminas, u otros procesos de pelambre.

Agentes de curtido

Producto	Sales de cromo
Función	Estabilización de la estructura del colágeno
Etapas donde se usa	Curtición
Inconvenientes	Presencia de cromo en las aguas residuales.
Alternativas	<ul style="list-style-type: none"> - Utilizar la cantidad más baja posible y procesos de elevado agotamiento. - Recirculación de baños. - Usar licores de cromo recuperados.

MTDs para la sustitución de agentes de curtido

- 1) Sustitución de una parte del licor de cromo por licor de cromo recuperado.
Se puede sustituir hasta el 20-35 % del licor de cromo fresco.
- 2) Cuando se usan sintanes o resinas como agentes curtientes, utilizar productos con bajos contenidos en monómeros (formaldehído, fenol o ácido acrílico).

Agentes de acabado

Producto	Disolventes
Función	Aplicación de las capas del acabado
Etapas donde se usa	Acabados
Inconvenientes	Emisión de COVs
Alternativas	<ul style="list-style-type: none"> - Sustituir por sistemas basados en disoluciones acuosas - Disminuir la proporción de disolventes en las bases

MTDs para la sustitución de agentes de acabado
<p>1) Sustitución de los sistemas basados en disolventes orgánicos no halogenados por sistemas acuosos, sistemas de bajo contenido en disolventes orgánicos, o sistemas basados en disolventes orgánicos no aromáticos.</p> <p>Sistemas acuosos pueden no ser posibles para algunos casos de pieles de alta calidad en los acabados.</p> <p>2) Sustitución de sistemas tradicionales basados en productos poliméricos por ligantes (binders) basados en resinas con bajo contenido en monómeros.</p> <p>Otra alternativa son polímeros que contienen grupos N-metilolamina.</p>

4.3 MTDs para la gestión y tratamiento del agua.

4.3.1 Gestión del agua

La gestión del agua durante el proceso depende del tipo de proceso productivo y de la localización de la planta. Por lo que se refiere al mantenimiento y buenas prácticas, y a medidas integradas en los procesos, se consideran MTDs:

- Aumentar el control del volumen de agua que se usa realmente en el proceso, para evitar pérdidas por excesivos lavados, sobrellenado de recipientes, pérdidas de tuberías, etc. Dosificación automática mediante sistemas de gestión y mezcla de aguas.
- Realizar lavados tipo batch en lugar de lavados en continuo. Este tipo de lavado puede aplicarse después de calero, desencalado/rendido, de curtición al cromo, de tintura, etc.
- Adaptar los procesos y la maquinaria para trabajar con baños cortos: permite reducir el consumo de agua, el tiempo del proceso y el consumo de productos químicos.
- Reutilizar y reciclar el agua en etapas poco críticas y siempre que sea posible: por ejemplo baños residuales de los lavados del remojo principal reciclados para el primer baño de remojo (excepto piel vacuna), aguas de lavado de desencalado recicladas para el remojo, parte de las aguas del segundo lavado de calero recicladas para empezar un nuevo calero.

- Reciclar o reutilizar licores de proceso cuando sea posible.
- Mantenimiento preventivo para evitar fugas y pérdidas en tuberías o maquinaria (bombos, molinetas,...).
- Utilizar nuevos equipos y máquinas que trabajen con baños cortos.
- Gestión conjunta de las aguas residuales cuando sea posible (por economía de escala y rendimiento de depuración).

4.3.2 Tratamiento de las aguas residuales

Respecto al tratamiento de los efluentes se consideran MTDs:

- Segregar los efluentes que contienen sulfuros de otros efluentes, y a un pH alto hasta que se haya eliminado el sulfuro (normalmente mediante oxidación), con el objetivo de evitar las emisiones de sulfuro de hidrógeno a la atmósfera. Se pueden conseguir aguas residuales con contenidos en sulfuros de 2 mg S₂-/L. Después de la separación del sulfuro las aguas residuales pueden ser mezcladas.
- Recoger de forma separada las aguas residuales que contienen una concentración superior a 1 g Cr_{total}/L para recuperar el cromo. Esta operación puede no ser viable si no existe una planta especializada o si los licores recuperados deben usarse para pieles de alta calidad.
- Tratar los efluentes que contienen una concentración inferior a 1 g Cr_{total}/L conjuntamente con otros efluentes.
- Utilizar tratamiento mecánico, que es el primer tratamiento a que se someten las aguas residuales: filtrado para eliminar el material más grueso y eliminación de grasas y aceites mediante flotación.
- Utilizar tratamientos biológicos directamente o después del tratamiento mecánico y físico-químico. Las posibilidades son tratamiento aeróbico o anaeróbico, y las opciones de operación pueden ser filtros biológicos o lodos activados.
- Realizar un tratamiento correcto de los lodos: sedimentación para separar el lodo de la fase líquida, seguido de escurrido para reducir el contenido en agua y volumen de los lodos para su deposición. El uso de filtros prensa, centrifugas u otros sistemas permite obtener lodos con un contenido en sólidos del 25 al 35 %.

Cada situación específica requerirá de un tratamiento u otro (tratamiento mecánico, físico-químico, biológico o manipulación de lodos) en función de la planta (aguas a tratar, cantidades, localización y otros factores), y de si el tratamiento va a ser individual o con-

junto con otras plantas. Otros tratamientos específicos pueden ser necesarios en algunos casos.

4.4 MTDs para la gestión y tratamiento de residuos.

Por lo que se refiere al tratamiento de residuos se consideran MTDs, por orden de prioridad:

- prevención
- reducción
- reutilización
- reciclaje / recuperación
- tratamientos térmicos

Durante el proceso de curtición se generan gran cantidad de residuos cuyas características pueden ser muy diferentes. Es de vital importancia la segregación de residuos para poder asegurar un tratamiento posterior adecuado. También hay que manipularlos de forma que no produzcan malos olores ni emisiones al aire. Siempre que sea posible hay que intentar la valorización o la comercialización de los residuos como subproductos.

En la tabla siguiente se muestran algunos de los residuos que se generan y su posible utilización.

Residuo	Reutilización, reciclado, recuperación y tratamientos MTD
Sal	Materia auxiliar para industria de fundición de aluminio.
Serrajes	Producción de cueros, producción de cuero regenerado, marroquinería, piezas de piel pequeñas, proteína hidrolizada, gelatina y cola.
Serrajes sin curtir	Colágeno, proteína hidrolizada, cubiertas para embutidos y tripa artificial.
Carnazas	Recuperación de grasa, cola y proteína hidrolizada.
Recortes de piel en bruto	Recuperación de grasa y cola.
Rebajaduras	Producción de cuero regenerado, cola y proteína hidrolizada.
Recortes curtidos	Producción de cuero regenerado, piezas de piel pequeñas y marroquinería.
Pelo y lana	Proteína hidrolizada, material para relleno de tierras, lana, compostaje y fertilizantes para agricultura.
Polvo esmerilado	Vertedero.
Grasas y aceites	Compostaje, tratamiento térmico.
Disolventes	Recuperación.

Envases, containers, palets, plástico, papel, cartón, etc.	Reciclaje.
Residuos depuración de aire	Regeneración de los filtros de carbón.
Lodos de depuradora	Fertilizantes para agricultura y compostaje (cuando el contenido en cromo es suficientemente bajo: inferior a 750 mg Cr/Kg de materia seca).

Se consideran MTDs las acciones encaminadas a identificar las oportunidades de implementar, cuando sea posible, los tratamientos descritos en la tabla anterior, y asegurar que dichas acciones se llevan a cabo.

4.5 Otros aspectos relacionados.

Además de las actuaciones descritas en los apartados anteriores hay otra serie de aspectos relacionados con la MTDs que pueden tenerse en cuenta:

- **Sistemas de gestión ambiental (ISO 14001 o EMAS).**

Además de los aspectos tecnológicos comentados es necesario también un compromiso de la dirección de la empresa y una dedicación de los recursos necesarios para llevar a cabo las acciones ambientales.

Algunas de las acciones a realizar son:

- formación del personal
- compromiso de la dirección de la empresa
- tomar las medidas de precaución y prevención de riesgos adecuadas
- dedicar los recursos necesarios

- **Depuración del aire**

La prevención de la formación de olores será el aspecto al que deben dirigirse las acciones más importantes:

- prevención de la formación de sulfuro de hidrógeno en las aguas residuales de pelambre y calero. Es conveniente recolectar las aguas residuales por separado de otras aguas.
- amoníaco y sulfuro de hidrógeno provenientes de desencalado, piquel y tintura pueden tratarse mediante, por ejemplo, torres de lavado (wet-scrubbing).
- compuestos orgánicos volátiles provenientes de desengrase, secado y acabado pueden tratarse mediante torres de lavado (wet-scrubbing).
- aerosoles, disolventes y otros compuestos volátiles pueden tratarse también mediante torres de lavado (wet-scrubbing).

- **Energía**

Es conveniente controlar el consumo energético de electricidad, calor (vapor y calefacción) y aire a presión. Para ello es útil llevar un registro de la energía consumida y realizar informes del rendimiento energético

- **Desmantelamiento de la planta**

Es conveniente tomar las medidas de prevención del impacto ambiental para cuando la planta ya no esté en funcionamiento, con el fin de facilitar su reutilización. Esto incluye el desmantelamiento de edificios, equipos, maquinaria y residuos de su lugar de ocupación, así como prevenir la contaminación de aguas, suelos o aire.

5. MEDICIÓN Y CONTROL DE EMISIONES

En este capítulo se presentan los métodos para determinar los contaminantes más habituales en la industria de curtidos. En los tres primeros apartados se describen los procedimientos para las aguas residuales, los residuos y las emisiones a la atmósfera, respectivamente. En el apartado 5.4 se repasa la normativa vigente en España y Europa, y en el último apartado se revisa el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPER) para el sector.

5.1 Sistemas de medida para controlar vertidos de aguas residuales

En España, tanto en el ámbito estatal como en el que depende de las Comunidades Autónomas, los métodos oficiales para el análisis de las aguas residuales son las **Normas UNE** o en su defecto las **EN ISO**. AENOR ofrece publicaciones que recogen la colección de todas las normas existentes. También es posible adquirir normas por separado. El catálogo puede consultarse por Internet (<http://www.aenor.es/>).

Muchos de los métodos UNE proceden de métodos originales del **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**¹. Existe una traducción al castellano de la 17ª Edición publicada por Díaz de Santos en 1992. Los parámetros analíticos para los que no existe ninguna Norma UNE ni EN-ISO generalmente se miden por el procedimiento descrito en el **Standard Methods**.

Toma de muestras

Es una operación fundamental para asegurar la validez de los resultados analíticos y para garantizar que estos resultados puedan ser aceptables como control del cumplimiento de las normativas de vertidos y para establecer responsabilidades ante todo tipo de instancias en caso de episodios de contaminación.

Se aplicaran las Normas UNE-EN 25667-1:1995, UNE-EN 25667-2:1995.

No obstante, las frecuencias de muestreo no están bien delimitadas para el sector.

Las muestras son localizadas: la toma se efectuará en la arqueta de registro previa al ingreso del vertido al alcantarillado.

Según la duración del muestreo se distinguen dos tipos de muestras:

- **Muestras simples:** son muestras cogidas en un intervalo de tiempo fijo.
- **Muestras compuestas:** son muestras obtenidas por mezcla y homogeneización de muestras simples obtenidas en el mismo punto en tiempos diferentes.

Aunque no esté explícitamente recogido en las normas citadas, para evitar posibles recursos contra la validez del proceso, es esencial garantizar al interesado que ha sido sometido a inspección la posibilidad de efectuar sus propios análisis sobre una porción de la muestra que tenga una composición idéntica a la que se ha tomado en el muestreo. Para

¹ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA-AWWA-WEF. 20a Edición. 1998.

ello, la muestra tomada se homogeniza y se divide en tres porciones gemelas, las cuales serán etiquetadas y precintadas correctamente:

- fracción que será analizada inmediatamente por los laboratorios designados por la administración competente,
- fracción que será entregada al interesado para que pueda efectuar los análisis en un laboratorio de su confianza, el cual debe estar acreditado para esta función. Es la fracción conocida como “muestra para contraanálisis”,
- fracción que será conservada congelada por la administración competente para efectuar un tercer análisis sólo en el caso de disparidad entre los resultados de los análisis de las dos fracciones anteriores. Es la fracción conocida como “muestra para el análisis dirimente”.

Conservación de las muestras

En el transcurso del transporte de la muestra desde el lugar de la toma hasta el laboratorio es posible que algunos parámetros físico-químicos varíen. La Norma UNE-EN ISO 5667-3:1996 detalla los procedimientos de conservación específicos para los parámetros de interés en aguas residuales. Una norma general es proteger las muestras de la luz y del calor, transportándolas en nevera portátil a una temperatura de 4 °C.

Tipos de frascos: los frascos de polietileno de cuello ancho son adecuados para las determinaciones comunes de DQO, SS, nitrógeno, pH, etc. No obstante, para determinaciones de contaminantes orgánicos al estado de trazas deben usarse frascos de vidrio borosilicato de color topacio con tapón de PTFE.

Procedimientos de análisis

Se aplican procedimientos oficiales UNE, los más relevantes de los cuales se encuentran recogidos en las publicaciones de AENOR “Calidad del agua”, de 1997, y “Análisis de agua en vertidos industriales” de 1998. También pueden encontrarse en el CD-ROM “Calidad del agua” editado por AENOR en 2002. Las determinaciones más comunes en curtidos se describen en la tabla siguiente.

Parámetro	Normativa	Descripción del método
DQO	UNE 77004:1989	Digestión con dicromato potásico en medio ácido durante 2 h y valoración con sulfato ferroso-amónico.
Carbono Orgánico Total	UNE-EN 1484:1998	Oxidación completa del carbono orgánico total a dióxido de carbono y medición instrumental de éste (COT). También puede medirse el carbono orgánico disuelto (COD).
Arsénico total	UNE-EN ISO 11969:1997 UNE-EN 26595:1994	Espectrometría de absorción atómica por la técnica de generación de hidruros. Espectrofotometría con dietiltiocarbamato de plata. (Coincide con ISO 6595:1982).

Hidrocarburos halogenados volátiles.	UNE-EN ISO 10301:1998	Extracción líquido-líquido y cromatografía de gases.
Insecticidas organoclorados, bifenilos policlorados y clorobencenos	UNE-EN ISO 6468:1997	Extracción líquido-líquido y cromatografía de gases.
Sólidos en suspensión	UNE-EN 872:1996	Filtración por filtro de fibra de vidrio
Conductividad	UNE-EN 27888	Dilución de la muestra hasta un valor de conductividad de 100 microSiemens/cm.
Nitrógeno orgánico y amoniacal	UNE-EN 25663	Método Kjeldhal: Digestión con ácido sulfúrico y catalizador, destilación a pH alcalino, y valoración o medición con electrodo selectivo.
Fósforo total	UNE-EN 1189	Digestión y determinación espectrofotométrica
Cobre (y otros metales)	UNE 77056-83	Espectrofotometría de absorción atómica en muestra acidulada con ácido nítrico.
Cromo (total y soluble)	UNE-EN 1233:1997	Digestión ácida y determinación por espectrofotometría de absorción atómica
Sulfuros	UNE 77043:1983	Dos métodos distintos: yodométrico y colorimétrico del azul de metileno para mayor sensibilidad. Se puede determinar el contenido total de sulfuro o el sulfuro disuelto.
Cloruros	UNE 77042:1983	Valoración con AgNO_3 y potenciometría.

Métodos de medida en continuo

Se encuentran muy escasamente implantados en tenería. No obstante la Norma UNE-077-89 describe las especificaciones técnicas de carácter general para los instrumentos que realizan las medidas en continuo. Se dispone también de normativa para las especificaciones técnicas de los instrumentos de medida en continuo del pH (UNE-078-89), conductividad (UNE-079-89), y oxígeno disuelto (UNE-080-89).

5.2 Sistemas de medida para controlar emisiones a la atmósfera.

La contaminación atmosférica del aire es un proceso que se inicia a partir de las emisiones al aire de los diferentes focos emisores de contaminantes a la atmósfera. La relación entre la cantidad de contaminantes emitidos al aire y la presencia de estos en un momento y lugar determinado, no es una relación directa ni proporcional y tampoco sencilla de conocer, ya que la atmósfera es un sistema complejo con un comportamiento caótico. Por tanto, para minimizar la contaminación atmosférica es necesario, por una parte el control de las emisiones atmosféricas (niveles de emisión) y por otra, el control y vigi-

lancia de la presencia de contaminantes al aire en diferentes receptores (niveles de inmisión).

Las emisiones atmosféricas de la industria de tenería son poco importantes y proceden principalmente de:

- **Sulfuros**, pueden emitirse en las etapas del depilado. Este compuesto se utiliza conjuntamente con alguna emisión de amoníaco para neutralizar el baño (aunque normalmente se neutraliza con hidróxido de sodio o cal).
- **Partículas**, se producen en el caso que se realicen determinadas operaciones de esmerilado en la fase del acabado de la piel.
- **Compuestos orgánicos** se generan en todo el proceso y se reconocen por su olor. Alguno de los compuestos orgánicos utilizados en algunas etapas también pueden volatilizar (COV). La utilización de las pigmentadoras puede generar este tipo de emisiones, aunque ha disminuido en los últimos años, debido a que ha aumentado la aplicación de productos en fase acuosa por contra de la utilización de disolventes.
- **Combustibles**, se utilizan para el funcionamiento de las calderas. La mayoría de las industrias utilizan como combustible fuel-oil o gas-oil, y unas pocas, gas natural o GPL (propano, butano). Los parámetros que se determinan de las emisiones de las calderas son CO, SO₂, NOX y opacidad.
- **Olor depuradoras de tratamiento de aguas**, en el caso de realizar un tratamiento inadecuado del agua.

A cada uno de los contaminantes contemplados, se puede aplicar una serie de medidas correctoras intentando minimizar su valor.

Los métodos oficiales de análisis de las emisiones a la atmósfera en el ámbito estatal se encuentran en las NORMAS UNE y en las EN ISO. Se publican en AENOR, dónde aparece la colección de todas las normas existentes. El catálogo puede consultarse en Internet (<http://www.AENOR.es>).

De acuerdo con el Decreto 833/1975, que desarrolla la Ley 38/1972 de protección del medio atmosférico, la periodicidad del control de las emisiones de contaminantes se basa en la clasificación de las actividades industriales según el CAPCA (Catálogo de Actividades Potencialmente Contaminantes a la Atmósfera). La actividad de la industria de tenería está incluida en el grupo A-1, con REF. AC-72 y CNAE-93 19.100 (ANEXO I), con una periodicidad de control de 2 años.

Tomas de muestras

La captación de una muestra de aire presenta cierta complejidad debido a que es necesario tener un conocimiento previo del comportamiento del medio gaseoso, de los métodos de muestreo y de las técnicas analíticas para la determinación de su concentración. En todo caso la condición necesaria es que la muestra sea representativa.

Los puntos donde se efectúan las tomas de muestras son de diferentes características en cada caso y muchas veces tienen difícil acceso, poco espacio de maniobra y en cierto modo cierto riesgo. De este modo, los aparatos que se utilizan se han de adaptar en la medida de lo posible a estas circunstancias, para facilitar la tarea del operador y además han de ser resistentes para soportar las condiciones que se dan en el punto de muestreo.

El tiempo de muestreo depende básicamente de tres factores: concentración esperada, posibilidad de variación de la velocidad de muestreo y sensibilidad del método analítico empleado.

De acuerdo con el Decreto 833/1975, Anexo III, se describe la instalación para mediciones y toma de muestras en chimeneas, situación, disposición, dimensión de conexiones y accesos.

Los sistemas de medida pueden ser manuales o automáticos. En el primer caso el equipo de muestreo se ubica en un punto determinado de la chimenea durante el tiempo necesario para realizar la toma de muestra. Se utiliza generalmente para realizar determinaciones puntuales de los niveles de emisión y requieren de un laboratorio para la cuantificación de la muestra captada. En el muestreo automático, el equipo de toma de muestras está instalado fijo en la chimenea y se utiliza habitualmente para tener un autocontrol continuo de las emisiones de la instalación proporcionando directamente los niveles de emisión. Según el parámetro que se vaya a determinar se utiliza un sistema de toma de muestras distinto, que se comentará en los procedimientos de análisis.

Procedimientos de análisis

Se aplican los procedimientos oficiales UNE, los más relevantes de los cuales se encuentran en las publicaciones AENOR “Calidad del aire”, de 2001. Las determinaciones más comunes en la industria de curtidos se describen en la siguiente tabla.

Parámetro	Normativa	Descripción del método
Partículas sólidas	EN 13284-1:2001	Parte 1. Método manual gravimétrico. Se realiza un muestreo isocinético (aspiración de los gases que salen por la chimenea, sin alterar su velocidad y dirección). La masa aspirada se separa mediante un filtro tarado previamente, que después del muestreo se seca y pesa en el laboratorio.
Combustibles	EPA CTM-030; GRI-96/0008: 1997	Determina la concentración de óxidos de nitrógeno (NO y NO ₂), monóxido de carbono (CO) mediante celdas electroquímicas. Cada celda se diseña con una sensibilidad máxima para el gas a determinar y combinada con una interferencia mínima de otros gases presentes.
Compuestos orgánicos (COV)	EN 13649:2001	Método por carbón activo por adsorción de los compuestos orgánicos volátiles. Consta de tres etapas: toma de muestras, tratamiento del material adsorbido y análisis químico por cromatografía de gases

	EN 13526:2001	Método del detector de ionización de llama (FID). Se determinan los compuestos orgánicos totales. La cantidad de iones formados en la llama de corriente de hidrógeno es proporcional a la cantidad de átomos de carbono en la muestra
Combustibles		Determinación de SO ₂ mediante un sensor electroquímico o fluorescencia molecular. La opacidad se determina a partir del grado de ennegrecimiento de un papel de filtro que retiene las partículas sólidas producidas en la combustión. Se detecta visualmente o fotométricamente y se determina como índice de hollín.

En la tabla presentada no aparece el procedimiento para determinar los iones sulfuro, debido a que no se determinan oficialmente en el sector de curtidos y se desconoce su Normativa oficial.

5.3. Sistemas de medida para controlar residuos.

En la normativa española vigente (artículo 3 de la Ley 10/1998), se definen los residuos de la siguiente forma:

Residuo: cualquier sustancia u objeto perteneciente a alguna de las categorías que figuren en el anexo de esta Ley, del cual su poseedor se desprenda o del que tenga la intención u obligación de desprenderse. En todo caso, tendrán esta consideración los que figuren en Lista Europea de Residuos (LER), aprobado por las instituciones comunitarias. Además de los residuos urbanos o municipales, los residuos se pueden clasificar en los siguientes grupos:

- **Residuos peligrosos:** aquellos que figuren en la lista de residuos peligrosos, aprobada en el Real Decreto 952/1997, así como los recipientes o envases que los hayan contenido. Los que han sido calificados como peligrosos por la normativa comunitaria y los que pueda aprobar el gobierno de conformidad con lo establecido en la normativa europea o en convenios internacionales de los que España forma parte.
- **Residuos no peligrosos** (artículo 2 del Real Decreto 1481/2001): los residuos que no están incluidos en la definición del artículo 3, párrafo c) de la Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos.
- **Residuos inertes:** aquellos residuos no peligrosos que no experimentan transformaciones físicas, químicas o biológicas significativas. Los residuos inertes no son solubles ni combustibles, ni reaccionan física ni químicamente ni de ninguna otra manera, ni son biodegradables, ni afectan negativamente a otras materias con las cuales entran en contacto de forma que puedan dar lugar a contaminación del medio ambiente o perjudicar la salud humana. La lixiviabilidad total, el contenido de contaminantes de los residuos y la

ecotoxicidad del lixiviado deberán ser insignificantes y en particular no deberán suponer un riesgo para la calidad de las aguas superficiales y/o subterráneas.

Lista europea de residuos industriales (LER)

La LER incluye diez residuos de las industrias del curtido y de la piel (código 0401). Nueve de ellos se clasifican como no peligrosos, y sólo los residuos del desengrase que contienen disolventes (código LER 040103) se califican como residuo peligroso.

Caracterización legal de los residuos

La caracterización legal (la identificación o codificación) de los residuos viene regulada por la Orden MAM/304/2002 de 8 de febrero. Si bien en muchos casos para una correcta codificación no es necesaria ninguna caracterización analítica, sí es necesario siempre un conocimiento del proceso o procesos que han generado el residuo, los productos químicos se han utilizado, así como de las correspondientes fichas de los datos de seguridad.

Para todos los casos, en el anexo 2 de la Orden MAM/304/2002 de 8 de febrero, se especifica cuales son las cantidades mínimas de cada característica de peligrosidad que ha de contener un residuo para ser considerado peligroso.

Métodos para la caracterización analítica de los residuos

Para los casos en que se haga necesario el estudio analítico, la legislación española prescribe los métodos que deben usarse para la caracterización de los residuos. Estos métodos se encuentran en las siguientes referencias:

- Orden de 13 de octubre de 1989 por la que se determinan los métodos de caracterización de los residuos tóxicos y peligrosos.
- Anexo V del Real Decreto 363/1995 por el que se aprueba el Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas.

La tabla siguiente no es en absoluto exhaustiva. Presenta algunos procedimientos que son muy relevantes en la caracterización de residuos, pero que se utilizan en pequeña medida en otros controles ambientales.

Parámetro	Normativa	Descripción del método
Punto de inflamación	TAG	Método de copa cerrada TAG (ASTM D56/87) adaptado para sólidos. El punto de inflamación o flash point es la temperatura en °C corregida a una presión de 101'3 kPa (760 mm Hg), a la que se inflaman los vapores de una muestra sometida a ignición bajo unas determinadas condiciones de ensayo.
PCB's	GC-ECD	La muestra se somete a una extracción y se purifica (clean-up) el extracto resultante. Se determinan los compuestos bifenilos policlorados por cromatografía de gases con columna capilar y detector de captura electrónica (ECD)

Cromo hexavalente	Espectrofotómetro UV-VIS	En solución ligeramente ácida, el Cr(VI) reacciona con la difenilcarbácida, para dar una coloración rojo-violeta, susceptible de determinación espectrofotométrica.
Índice de fenoles	Espectrofotómetro UV-VIS	Los fenoles se obtienen por destilación por arrastre de vapor, y después reaccionan con la 4-aminoantipirina, a pH 9 y en presencia de ferricianuro potásico, dando una coloración susceptible de medición espectrofotométrica.

Toma de muestras

Es esencial que la muestra tomada sea representativa de la composición del conjunto del residuo. Es una operación que puede ser muy compleja si el residuo es poco homogéneo. Suelen tomarse del orden de 1 kg de muestra por cada 10-20 toneladas de residuo.

Según la heterogeneidad del residuo deberá tomarse más de una muestra.

En la toma de muestras de residuos deben tomarse siempre precauciones de seguridad, aunque para los residuos característicos de curtidos es suficiente con ropa, calzado, guantes y gafas de protección. Para determinaciones de componentes orgánicos deben usarse frascos de vidrio borosilicato de color topacio. Los frascos de polietileno son sólo adecuados para determinaciones de constituyentes inorgánicos.

5.4 Valores límite actuales en la normativa española y europea.

En este apartado se comentan en primer lugar las directivas europeas de más trascendencia para la industria de curtidos. A continuación se comentarán los límites de vertidos y de emisiones según la normativa, teniendo en cuenta que pueden presentarse situaciones distintas en función de la situación de la planta y de si el vertido es a cauce público o a colector.

Límites de vertido de aguas residuales

La implicación más importante es la que se deriva de las directivas europeas sobre las actuaciones en el ámbito de la política de aguas.

La directiva 2000/60/CE de 23 de Octubre de 2000 establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

En el anexo IX de dicha Directiva se establece que se considerarán valores límites de emisión y normas de calidad medioambiental los establecidos en las Directivas derivadas de la Directiva 76/464/CEE de 4 de mayo de 1976 relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad. Más concretamente en la directiva 86/280/CEE relativa a los vertidos de sustancias peligrosas. A continuación se muestra la lista de dichas sustancias y sus límites de emisión junto con la fecha fijada para el cumplimiento de dichos límites.

Sustancia	Tipo de valor	Concentración	Fecha
Tetracloruro de carbono	Valor medio mensual	3 mg/L	01/01/1990
DDT	Valor medio mensual	0,2 mg/L	01/01/1991
Pentaclorofenol	Valor medio mensual	1 mg/L	01/01/1988
Aldrín	Valor medio mensual	1 mg/L	01/01/1989
Diendrín	Valor medio mensual	1 mg/L	01/01/1989
Endrín	Valor medio mensual	1 mg/L	01/01/1989
Hexaclorobenceno	Valor medio mensual	1 mg/L	01/01/1990
Hexaclorobutadieno	Valor medio mensual	1,5 mg/L	01/01/1990
Cloroformo	Valor medio mensual	1 mg/L	01/01/1990
1,2-dicloroetano	Valor medio mensual	0,1 mg/t	01/01/1993
Tricloroetileno	Valor medio mensual	0,1 mg/t	01/01/1993
Percloroetileno	Valor medio mensual	0,1 mg/L	01/01/1993
Triclorobenceno	Valor medio mensual	0,05 mg/L	01/01/1995

En el anexo X de dicha Directiva se hace referencia a una lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas; dicha lista es aprobada por la decisión número 2455/2001/CE de 20 de Noviembre de 2001.

Por lo que se refiere a los límites de vertidos de aguas residuales hay que tener en cuenta si el vertido se realiza directamente a cauce público o si va a colector para un tratamiento previo.

En el caso de vertidos a cauce público se aplica el “Reglamento del Dominio Público Hidráulico” del Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo. **R.D. 849/1986** del 11 de Abril (B.O.E. nº 103). En el anexo de dicho reglamento se presentan los parámetros característicos que deben ser tenidos en cuenta en la estimación del tratamiento de un vertido, descritos en las tablas 1, 2 y 3 que siguen a continuación.

PARÁMETRO-UNIDAD	TABLA 1	TABLA 2	TABLA 3
pH	5,5 – 9,5	5,5 – 9,5	5,5 – 9,5
sólidos en suspensión (mg/L)	300	150	80
sólidos sedimentables (mg/L)	2	1	0,5
Sólidos gruesos	ausentes	ausentes	ausentes
DBO5 (mg/L)	300	60	40
DQO (mg/L)	500	200	160
Temperatura (°C)	Menos de 3°C de incremento		
Color (mg/L Pt-Co)	Inapreciable por dilución		
Alumino (mg/L)	2	1	1
Arsénico (mg/L)	1,0	0,5	0,5
Bario (mg/L)	20	20	20
Boro (mg/L)	10	5	2

Cadmio (mg/L)	0,5	0,2	0,1
Cromo III (mg/L)	4	3	2
Cromo VI (mg/L)	0,5	0,2	0,2
Hierro (mg/L)	10	3	2
Manganeso (mg/L)	10	3	2
Níquel (mg/L)	10	3	2
Mercurio (mg/L)	0,1	0,05	0,05
Plomo (mg/L)	0,5	0,2	0,2
Selenio (mg/L)	0,1	0,03	0,03
Estaño (mg/L)	10	10	10
Cobre (mg/L)	10	0,5	0,2
Zinc (mg/L)	20	10	3
Cianuros (mg/L)	1	0,5	0,5
Cloruros (mg/L)	2000	2000	2000
Sulfuros (mg/L)	2	1	1
Sulfitos (mg/L)	2	1	1
Sulfatos (mg/L)	2000	2000	2000
Fluoruros (mg/L)	12	8	6
Fósforo total (mg/L)	20	20	10
Amoníaco (mg/L)	50	50	15
Nitrógeno nítrico (mg/L)	20	12	10
Aceites y grasas (mg/L)	40	25	20
Fenoles (mg/L)	1	0,5	0,5
Aldehídos (mg/L)	2	1	1
Detergentes (mg/L)	6	3	2

Estos parámetros habitualmente se utilizan como límites de emisión por los organismos que autorizan los vertidos, en función de las características del medio receptor. El organismo de cuenca correspondiente es el que establece la tabla que debe aplicarse en cada cuenca hidrográfica. Usualmente, debido al bajo caudal de los ríos españoles, se aplica la tabla 3 para vertidos directos.

En el caso de que los vertidos no se realicen directamente a cauce público los parámetros dependen de la capacidad de depuración de la estación depuradora y del propietario del colector o del organismo que gestiona el sistema de tratamiento. En este caso, los vertidos deben ajustarse al reglamento u ordenanza que establezca el ente responsable de la gestión del sistema de colector/depuradora, que es el regulador de los vertidos. Normalmente éste ente suele ser un ayuntamiento, una mancomunidad de municipios, un consorcio, un organismo de la comunidad autónoma o de la cuenca hidrográfica, etc. Las aguas, una vez tratadas por esta estación depuradora, si van a cauce público, se les aplicarán los correspondientes límites de vertido.

Dada la gran variabilidad existente, hay que tener en cuenta que los límites de emisión a cumplir son los que cada instalación tenga fijados en su autorización específica de vertido, estén dichos límites especificados en una autorización ambiental global de acuerdo con la Directiva IPPC, la Ley 16/2002 y las normativas específicas de las CCAA, o lo estén en una autorización específica de vertido.

Límites de emisiones a la atmósfera

Los niveles de emisión de contaminantes a la atmósfera para las principales actividades industriales potencialmente contaminadoras de la atmósfera, se establecen en el *Anexo IV* del Decreto 833/1975 de 6 de febrero, que desarrolla la Ley 38/1972 de Protección del ambiente atmosférico.

En este anexo no aparece la industria de curtición de pieles y por tanto los límites aplicables serán los establecidos en el apartado 27 de “Actividades industriales diversas no especificadas en este anexo”.

CONTAMINANTES	NIVELES DE EMISIÓN
Partículas sólidas (mg/Nm ³)	150
SO ₂ (mg/Nm ³)	4300
CO (ppm)	500
NO _x (ppm)	300
HCl (mg/Nm ³)	460
H ₂ S (mg/Nm ³)	10

En el R. D. mencionado no se establecen valores límite de emisión de compuestos orgánicos volátiles. Este vacío legal se compensa con la entrada en vigor de la Directiva 1999/13/CE, que establece, para la actividad de recubrimiento del cuero, los siguientes límites:

CONTAMINANTE	Umbral (umbral de consumo de disolvente en toneladas(año))	Valores límite de emisión total	Disposiciones especiales
COV's	10 – 25 >25 >10 ⁽¹⁾	85 g/m ² 75 g/m ² 150 g/m ²	Los límites de emisión se expresarán en gramos de disolvente emitidos por metro cuadrado de producto producido. Para los procesos de recubrimiento de cuero en mobiliario y bienes especiales de cuero utilizados como pequeños productos de consumo tales como bolsos, cinturones, carteras, etc.
Nota: Para las empresas con un consumo menor de 10 toneladas de disolvente por año no existe límite de emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's).			

Una posibilidad a tener en cuenta es la de acogerse a un Plan Gradual de Reducción de Emisiones (PGRE), cuyo objetivo es progresar de forma gradual hacia la reducción de la contaminación. Estos planes suelen depender de las Comunidades Autónomas y consisten en un proyecto de mejora acompañado de un calendario y una evaluación de los costos de las actuaciones.

No obstante lo expuesto, de acuerdo con las indicaciones de la Ley 16/2002 de prevención y control integrados de la contaminación, y las normas de las diferentes Comunidades Autónomas, hay que tener en cuenta que en el otorgamiento de las Autorizaciones Ambientales Integradas se pueden establecer límites más restrictivos de emisiones a la atmósfera, a las aguas y control de residuos así como otras prescripciones técnicas de carácter general teniendo en cuenta las MTD y las condiciones locales específicas de cada instalación y su afección al medio ambiente.

5.5 Descripción del contenido del Registro Estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes (EPER) para el sector.

La Decisión 2000/479/CE, de acuerdo con el artículo 15 de la Directiva IPPC, regula la creación de un Inventario Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER) y establece que los estados miembros deberán notificar las emisiones a la atmósfera y al agua que generen todas las empresas en las cuales se realizan una o más de las actividades incluidas en el anexo 1 de la Directiva IPPC. En el epígrafe 8.1 del anexo 1 de la Ley IPPC se describen los contaminantes sobre los cuales están obligados a informar las empresas de curtidos de cueros con una capacidad de producción mayor a las 12 toneladas de producto acabado por día. La siguiente tabla muestra estos contaminantes:

Sustancias a notificar	
Vertidos de agua	Emisiones a la atmósfera
As y compuestos	
Cr y compuestos	
Cu y compuestos	
Total – Nitrógeno	CO ₂
Total – Fósforo	NO _x (como NO ₂)
Compuestos orgánicos halogenados	
Carbono orgánico total	
Cloruros	

En los apartados 5.1 y 5.2 de este mismo capítulo se explican las metodologías para determinar estos contaminantes, y en el capítulo 5.4 la normativa de aplicación y los límites de vertido o emisión.

En aquellos parámetros de difícil medición, se podrán dar datos calculados o estimados¹.

¹ <http://www.eper-es.com/pdfs/guiaeper.pdf>

6. TÉCNICAS EMERGENTES EN EL SECTOR DE CURTIDOS

En esta sección, se presentan las nuevas técnicas para la prevención y control de la contaminación, que están bajo desarrollo actual. Dichas técnicas se consideran emergentes porque están en fase de investigación y su aplicación está dentro de un futuro, o bien están en fase experimental en alguna fábrica y no se dispone de información de proceso a escala industrial.

La información incluirá una descripción de la técnica, su potencial de eficiencia, un coste preliminar estimado y una evaluación del estado de desarrollo.

ETAPA DEL PROCESO	TÉCNICA EN ESTUDIO
Sustitución de la sal de conservación	• Proceso FLO – ICE
Pelambre & Calero	• Sustitución del Sulfuro
Desengrase	• Aplicación de Fluidos Supercríticos
Curtición	• Thru-blu proceso • Curtición orgánica
Acabado	• Acabado libre de solvente • Acabado electrostático
Técnicas de membrana	• Aplicación de dicha técnica en varias etapas del proceso
Uso de enzimas	• Uso de enzimas en varias fases del proceso.

Cuadro 6.1: Visión de las técnicas emergentes consideradas en este documento

6.1 Conservación

6.1.1 Conservación a corto plazo con FLO-ICE

- Descripción del proceso**
- Flo-Ice es una solución salina con 3-5 % de sal enfriada para crear una temperatura entre 0 y 10 °C. Alternativamente se puede utilizar una suspensión de micro cristales anti-congelación con una solución de glicol. Es un método de conservación de cueros y pieles para períodos de tiempo cortos. Los resultados demuestran que se pueden preservar cueros y pieles por encima de los 3 días a temperaturas por debajo de 10 grados y siendo almacenados en un container a temperatura ambiente. Un cambio en la oferta de la sal puede representar un aumento del tiempo de conservación.

El líquido será extraído fuera después de la aplicación a los cueros. Este líquido puede ser recogido y limpiado para ser reutilizado.

Ventajas medioambientales	<ul style="list-style-type: none"> Reducción del consumo de sal en los efluentes de fábrica y de las plantas de tratamiento. Conservación Tradicional \approx 20 % consumo sal Conservación mediante FLO-ICE \approx 3-5 % consumo sal Baja utilización de energía comparada con la necesaria para producir hielo.
Parámetros económicos	<ul style="list-style-type: none"> Necesita una inversión en containers herméticos para la aplicación del Flo-Ice (aprox. 50.000 euros para una unidad portátil de 10 t de capacidad).
Estado de desarrollo	<ul style="list-style-type: none"> Esta tecnología se desarrolló en un proyecto europeo del programa Life que terminó en 1997. Se desconoce si ésta investigación es aplicada en la industria del cuero.

6.2 Pelambre y calero

6.2.1 Sustitución del sulfuro

Descripción del proceso	<ul style="list-style-type: none"> Las alternativas al sulfuro son agentes como aminas en condiciones alcalinas o enzimas.
Ventajas Medioambientales	<ul style="list-style-type: none"> Reducción del sulfuro a los efluentes Disminución de la contaminación en las aguas residuales.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> No se sustituye absolutamente el sulfuro, solo se sustituye parte del mismo. Los productos químicos utilizados pueden ser tóxicos para los humanos y por vía acuática.
Parámetros económicos	<ul style="list-style-type: none"> Productos más caros que los tradicionales.
Grado de desarrollo	<ul style="list-style-type: none"> Existen productos disponibles en mercado, su uso es aplicable tanto para cuero como para piel pequeña;

aún así, en el caso de pieles lanares no es aplicable de momento, ya que la recuperación de la lana en estado óptimo exige el empleo del sulfuro de sodio.

- En el caso del depilado enzimático, aunque es posible, todavía no se domina y controla suficientemente para la producción de pieles y cueros de alta calidad, ya que el depilado se basa siempre en la destrucción del colágeno que retiene el pelo o la lana.

6.3 Desengrase

6.3.1 Aplicación de fluidos supercríticos en la industria de curtidos

Descripción del proceso	<ul style="list-style-type: none"> • Los fluidos supercríticos muestran sus propiedades de disolvente cuando son comprimidos a densidades iguales a los líquidos; pruebas realizadas han demostrado que grasas y aceites pueden ser extraídos de materiales animales. Esto posibilita su uso en la industria del curtido como desengrasante.
Ventajas medioambientales	<ul style="list-style-type: none"> • Permiten la extracción de grasas y aceites en cueros y pieles sin curtir, y además eliminando la necesidad de disolventes orgánicos y detergentes. • No se formaran aguas residuales en éste proceso. • Recuperación de la grasa limpia, sin cambios químicos siendo un producto de base. • CO₂ supercrítico no produce residuos ni emisiones volátiles.
Parámetros económicos	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere elevada inversión, económicamente prohibitivo.
Grado de desarrollo	<ul style="list-style-type: none"> • Se están llevando investigaciones a escala de laboratorio en varios Institutos de Investigación Europeos

6.4 Curtición

6.4.1 Thru-blu Proceso

Descripción del proceso	<ul style="list-style-type: none"> • Esta técnica consiste en la aplicación de unas sales de cromo específicas que consiguen una mayor absorción del cromo en la piel. La curtición empieza a un
--------------------------------	---

pH más elevado (después del desencalado - rendido) y éste va descendiendo debido a los propios complejos de cromo hasta pH 3-4.

**Ventajas
medioambientales**

- El agotamiento del cromo llega hasta el 99%.
- Menor cantidad de cromo en las aguas residuales.

Desventajas

- Al no conocer la composición de estas sales de cromo no sabemos si tienen muchas sales o productos orgánicos potencialmente tóxicos.

Parámetros económicos

- No disponibles. Grado de desarrollo • Proceso pendiente de patentar y aplicar. Se han realizado pruebas a pequeña escala en Nueva Zelanda.
- Hay referencias de haber aplicado este proceso en España, pero con resultados no aptos para pieles de calidad.

6.4.2 Curtición orgánica

Descripción del proceso

- Se está investigando la utilización de resinas poliméricas de melamina-formaldehído (solas o en combinación con agentes de curtición vegetal) como sustitutos del cromo en la curtición de pieles.

**Ventajas
medioambientales**

- Sustitución del cromo como agente de curtición.

Desventajas

- Debe evitarse la presencia de aldehídos libres y ácidos acrílicos monómeros.

Parámetros económicos

- No disponibles.

Grado de desarrollo

- Es un método usual para recurticiones, pero en el caso de su aplicación en curtición está todavía en fase de investigaciones.

6.5 Acabado

6.5.1 Acabado libre de solvente

- Descripción del proceso**
- El uso de solventes en las capas de fijación y sobre todo para efectos especiales, es muy común en Europa. Los tipos de acabados libres de solvente (base acuosa) o bajos en solvente, se están incrementando continuamente. Aunque por el momento las formulaciones de acabados completamente libres de disolventes no están extensamente disponibles, pero se empiezan a utilizar en tapicería de automóviles y muebles.

Un problema asociado a no usar solvente es la aparición en el acabado de pequeñas gotas, por la falta de fluidez de las soluciones, pues los disolventes orgánicos reducen la tensión superficial del agua y dan fluidez y dispersión. Así pues, se están desarrollando muchos auxiliares para corregir este problema y obtener más rendimiento y eliminar los disolventes de las dispersiones de uretanos y emulsiones acrílicas.

- Ventajas medioambientales**
- No se usan compuestos orgánicos volátiles (COV) y no hay emisiones al aire.
- Desventajas**
- El potencial tóxico de los reticulantes utilizados hace que se tenga que seguir investigando, para poder usarlos en menores cantidades, etc.
- Parámetros económicos**
- No disponibles.
- Grado de desarrollo**
- Muchas formulaciones están disponibles en el mercado.

6.5.2 Acabado electrostático

- Descripción del proceso**
- Consiste en la aplicación de una capa de acabado en forma de polvo cargado electrostáticamente (con resinas, pigmentos, reticulantes, etc.) que queda retenido sobre la superficie de la piel. Posteriormente debe formarse la película por reticulación en caliente de este polvo. El problema principal es que la piel no puede soportar temperaturas elevadas ($T > 100\text{ °C}$).

Ventajas medioambientales	<ul style="list-style-type: none">• No se usan disolventes ni orgánicos ni acuosos y no hay emisiones al aire.
Parámetros económicos	<ul style="list-style-type: none">• No disponibles.
Grado de desarrollo	<ul style="list-style-type: none">• Falta todavía solucionar algunos problemas técnicos (posibilidad de reticular a temperaturas bajas, etc.), para que esta técnica pueda ser utilizada. Además, la piel se utiliza para artículos sujetos a las variaciones impuestas por la moda, con lo cual la diversidad posible de acabados es muy grande y hace falta todavía mucho tiempo para poder desarrollar toda esta diversidad en pinturas en polvo. Definitivamente, las ventajas ambientales de esta técnica serían muy importantes de poder llegar a aplicarse.

6.6. Aplicación de las Técnicas de Membrana en varias fases del proceso

Descripción del proceso	<ul style="list-style-type: none">• Debido al rápido desarrollo del rendimiento de las membranas y de la variedad, así como la reducción continuada de su costo, la aplicación de dicha técnica está experimentando un aumento de investigaciones sobre su uso en varios institutos de investigación de Europa.
--------------------------------	---

El fomentar las investigaciones se está llevando a cabo para ver la economía y la fiabilidad técnica de diversas membranas, en las siguientes aplicaciones:

- recuperación y reciclado de licores usados,
- recuperación de aceites y reciclado de tensoactivo del desengrase acuoso,
- aplicación de membranas dinámicas para el tratamiento de efluentes,
- resaltar el tratamiento biológico usando membranas para filtración de biomasa y oxigenación.

Ventajas	<ul style="list-style-type: none">• Reducción en productos químicos, reducción del consumo de agua y de la cantidad de efluentes cuando utilizamos esta técnica en reciclado de licores del proceso.• En el tratamiento de efluentes aumentamos el rendimiento y minimizamos la formación de lodos.
-----------------	--

- | | |
|------------------------------|--|
| Parámetros económicos | • La inversión, el consumo de energía y el mantenimiento del equipo pueden ser muy elevados. |
| Grado de desarrollo | • Las investigaciones se están llevando a cabo en planta piloto y escala industrial en España y otros países |

6.7 Utilización de enzimas en varias fases del proceso

- | | |
|--------------------------------|--|
| Descripción del proceso | <ul style="list-style-type: none"> El uso de enzimas estables en medio alcalino o neutro es común en las operaciones de remojo, pelambre y rendido. <p>Investigaciones recientes se llevan a cabo para aplicar Lipasas en el desengrase de corderos, pues se piensa que sus posibilidades no están totalmente explotadas por sus limitaciones técnicas.</p> |
|--------------------------------|--|

La investigación del uso de enzimas se lleva a cabo en estas áreas:

- aplicación de celulasa, para eliminar el estiércol de las pieles y cueros,
- aplicación de una proteasa específica y Keratinasa, para lograr un pelambre libre de sulfuros,
- aplicación de Lipasas en el post-remojo, después del pelambre y descarnado para dispersar y eliminar la grasa natural,
- aplicación de una lipasa ácida y una proteasa en piquelado y Wet-blue, para rendido y desengrase de cueros y pieles.

- | | |
|-----------------|---|
| Ventajas | <ul style="list-style-type: none"> Los enzimas por su poder biológico de catalizar reducen la oferta de productos químicos en el proceso de la piel y la carga de los efluentes. El empleo de lipasas para el desengrase, eliminará la necesidad de usar solventes o el uso de pre-curtientes y tensoactivos. |
|-----------------|---|

- | | |
|-------------------------------------|---|
| Desventajas Medioambientales | <ul style="list-style-type: none"> Riesgo de dañar la flor del cuero o piel Son productos caros y es difícil evaluar sus beneficios |
|-------------------------------------|---|

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| Parámetros económicos | • Las enzimas pueden ser caras. |
|------------------------------|---------------------------------|



MINISTERIO
DE MEDIO AMBIENTE

SECRETARÍA GENERAL TÉCNICA

CENTRO DE PUBLICACIONES

ISBN 84-8320-255-7



P.V.P.: 10,00 €
(I.V.A. incluido)