



FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

Optimización del tratamiento de oxidación para la disminución de sulfuros en
agua de curtiembre

Trabajo de Titulación presentado en conformidad con los requisitos
establecidos para optar por el título de Ingeniera Ambiental en Prevención y
Remediación

Profesor Guía

MSc. Daniel Hernán Hidalgo Villalba

Autora

Madelin Nicol Morales Romo

Año

2018

DECLARACIÓN PROFESOR GUÍA

"Declaro haber dirigido el trabajo, Optimización del tratamiento de oxidación para la disminución de sulfuros en agua de curtiembre, a través de reuniones periódicas con la estudiante Madelin Nicol Morales Romo, en el semestre 2018-2, orientando sus conocimientos y competencias para un eficiente desarrollo del tema escogido y dando cumplimiento a todas las disposiciones vigentes que regulan los Trabajos de Titulación".

Daniel Hernán Hidalgo Villalba

Magister en Ciencias especialización Ingeniería Ambiental

C.I.: 1801914449

DECLARACIÓN PROFESOR CORRECTOR

"Declaro haber revisado este trabajo, Optimización del tratamiento de oxidación para la disminución de sulfuros en agua de curtiembre, de Madelin Nicol Morales Romo, en el semestre 2018-2, dando cumplimiento a todas las disposiciones vigentes que regulan los Trabajos de Titulación".

Viviana Pavlova Sigcha Teran

Máster en Gestión Integral del Agua

C.I.: 1722216163

DECLARACIÓN DE AUTORÍA DEL ESTUDIANTE

“Declaro que este trabajo es original, de mi autoría, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales que protegen los derechos de autor vigentes.”

Madelin Nicol Morales Romo

C.I.: 1717489155

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres, en especial a mi madre que fue mi sostén en todo momento, a mi Carlitos, quien siempre supo acompañarme y ayudarme en todo momento, a mis amigos y todos los que apoyaron para poder llegar a hasta aquí.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi madre
Nancy Romo y a Carlos A.
Reyes.

RESUMEN

La industria de la elaboración de cuero produce aguas residuales por sus diferentes procesos, en especial en el proceso de ribera, con contaminantes como el sulfuro de sodio, sobre el cual la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes, establece un límite máximo permisible de descarga al sistema de alcantarillado público de 1 mg/l; mientras que, el límite de descarga a un cuerpo de agua dulce es de 0.5 mg/l.

Es por ello, que el presente trabajo de titulación tiene el propósito de realizar un tratamiento de oxidación de este contaminante en los efluentes provenientes del proceso de pelambre; para lo cual se ha realizado el trabajo en la empresa "Tenería Inca", ubicada en la ciudad de Ambato, provincia de Tungurahua. Toda vez que el agua proveniente del proceso de pelambre realizado en esta empresa tiene una carga de sulfuros de 1500 mg/l, muy superior a lo que indica la norma. La primera variable estudiada fue el tamaño de orificio del difusor, realizándose pruebas, con dos tamaños de orificios, de 2 mm y 4 mm, a partir del estudio de Julio Rondal (2018). Se determinó que el mejor tamaño de orificio para la distribución de oxígeno fue el de 2 mm, removiendo hasta un 60% de sulfuros presentes en el agua residual. En el estudio de la segunda variable, se determinó la mejor concentración del catalizador, empleando sulfato de manganeso; se realizaron ensayos en cuatro concentraciones que fueron 0.4 mg/l, 1.5 mg/l, 3.0 mg/l y 4.0 mg/l, utilizando el mejor tamaño de orificio determinado en las primeras pruebas, resultando la concentración 1.5 mg/l la mejor para el tratamiento de oxidación catalítica de sulfuros en aguas de pelambre, por su efectividad de remoción de sulfuros en 2 horas.

Palabras claves: sulfuros, oxidación, tamaño de orificio, catalizador, columna, curtiembre, cuero.

ABSTRACT

The leather processing industry produces wastewater for its different processes, especially in the riverine process, with contaminants such as sodium sulfide, in which the environmental quality and the discharge standard for effluents establish a maximum permissible limit of discharge to the system. public sewer system of 1 mg / l; while, the discharge limit to a body of fresh water is 0.5 mg / l.

It is for this reason that the present titration work has the purpose of carrying out an oxidation treatment of this pollutant in the effluents coming from the depilation process; for which the work has been carried out in the company "Tenería Inca", located in the city of Ambato, province of Tungurahua. Each time the water from the hair process performed in this company has a sulphide load of 1500 mg / l, much higher than the norm indicates. The first variable studied was the size of the diffuser orifice, and tests were carried out, with two holes, of 2 mm and 4 mm, according to the study by Julio Rondal (2018). It was determined that the best hole size for the oxygen distribution was 2 mm, eliminating up to 60% of the sulfides present in the wastewater. In the study of the second variable, the best concentration of the catalyst was determined, using manganese sulfate; tests were performed in four concentrations that were 0.4 mg / l, 1.5 mg / l, 3.0 mg / l and 4.0 mg / l, using the best orifice size determined in the first tests, resulting in the concentration of 1.5 mg / l the best for the treatment of the catalytic oxidation of sulphides in hair waters, for its effectiveness of elimination of sulfides in 2 hours.

Key words: sulfides, oxidation, orifice size, catalyst, column, tannery, leather.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
Antecedentes	3
Alcance	3
Justificación	4
Objetivos.....	4
Objetivo General.....	4
Objetivos específicos.....	5
1. CAPITULO I. MARCO TEÓRICO.....	5
1.1 Procesos de la curtiembre.....	5
1.1.1 Curtiembre	5
1.2 Aguas residuales de curtiembres	8
1.2.1 Residuos líquidos del proceso de Ribera.....	9
1.3 Problemas relacionados con los sulfuros residuales provenientes de las aguas de curtiembres.....	11
1.3.1 Efectos del gas sulfhídrico	13
1.4 Alternativas de tratamiento de las aguas residuales de pelambre.....	14
1.4.1 Tratamiento de oxidación para la reducción de sulfuros.....	14
1.4.2 Recirculación de las aguas residuales.....	15
2. CAPITULO II. METODOLOGÍA.....	16
2.1 Descripción del estudio	16
2.1.1 Selección de variables para estudio	16
2.1.2 Diseño experimental	17

2.2 Metodología experimental	19
2.2.1 Toma de muestra.....	20
2.2.2 Caracterización del agua residual.....	21
2.2.3 Tamizado del agua residual de pelambre	23
2.2.4 Preparación de la columna de oxidación y difusor.....	23
2.2.5 Adición de antiespumante.....	24
2.2.6 Análisis iodimétrico	24
2.2.7 Estudio de la variable tamaño de orificio	25
2.2.8 Análisis estadístico para determinar el tamaño de orificio	27
2.3 Estudio de la variable catalizador	27
2.3.1 Análisis estadístico para determinar la concentración más efectiva del catalizador	28
3. CAPÍTULO III. RESULTADOS Y ANÁLISIS	29
3.1 Resultados de la caracterización del agua.....	29
3.2 Resultados de la primera variable	30
3.3 Análisis estadístico de la variable tamaño de orificio.....	34
3.4 Resultados del estudio de la variable concentración de catalizador.....	38
3.5 Análisis estadístico de la variable catalizador	46
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	51
4.1 Conclusiones.....	51
4.2 Recomendaciones	52
REFERENCIAS	53
ANEXOS	56

INTRODUCCIÓN

Las tenerías en Ecuador tuvieron como pionera a la provincia de Tungurahua, llegando a tener una producción del 75.58% de cuero en el país, la provincia cuenta con 1770 talleres artesanales en los que se elaboran prendas de vestir y calzado de cuero, los talleres artesanales se encuentran ubicados principalmente en las ciudades de: Baños, Ambato, Cevallos y Quisapincha (Oleas, 2011, p. 3,4). En la ciudad de Ambato la industria del cuero inició en el año 1939, con la marca "Curtiduría Pizarro". El cuero es usado aun en la actualidad como materia prima para la elaboración de zapatos, cuenta con una producción diaria de 250 cueros, resultando 14 000 pieles procesadas anualmente, de ellos el 32% es exportado a Centroamérica, Colombia y Perú (Moreta, 2015).

En el año 2013 se procesaron alrededor de 350 mil cueros al año, teniendo la mayor demanda para la fabricación de calzado, ropa, carteras, etc. Gran parte de la producción de cuero es también exportada, desde el año 2012 los principales países importadores de cueros ecuatorianos, como materia prima son: Italia, Perú y Colombia (Salinas, 2014, p.21).

La industria de la curtiembre tiene cuatro procesos productivos para la obtención del cuero. Luego de obtener las pieles de los animales, principalmente de bovinos, se empieza con el proceso de ribera, en donde las pieles son curadas con sal y luego son remojadas, lavadas y descarnadas, teniendo como fin la preparación de dichas pieles para el proceso de curtido de la piel (Frendup,2000). Alrededor del 50% del consumo de agua de la curtiembre, se da por procesos de ribera. El procedimiento de pelambre elimina todo tipo elemento compuesto por queratina, como son: pelo, raíces del pelo, epidermis, etc.; además de quitar otros materiales como: grasas, mucopolisacáridos y albúminas, con el fin de homogenizar el grosor de la piel, teniendo una mejor estructura dérmica (Salas, 2005, p.2,3). A continuación, el cuero es preparado químicamente en un proceso llamado piquelado, en este proceso se agregan sustancias como: ácido fórmico y sulfúrico, sal y ácido acético. La función de este

proceso es aportar protones para crear enlaces con los grupos carboxilos, dando paso al curtimiento de la piel, ya que estas sustancias llegarán más allá de las capas externas del colágeno (Raisman y Gonzales, 2002, p.2). Finalmente, en el proceso de curtido se estabiliza el colágeno de las pieles por componentes de origen mineral o vegetal, al concluir este proceso se analiza principalmente el grosor y calidad de la piel para luego pasar a los procesos de secado y terminación de cuero, donde luego de ser secado se da el color deseado (Raisman y Gonzalez., 2002, p.2,3).

El proceso de ribera es el más contaminante por el uso de detergentes, sulfuros y cal para la producción del cuero, dado que al tener contacto estas sustancias tóxicas con los cuerpos de agua dulce causan el desprendimiento de gas sulfhídrico ocasionando el consumo de oxígeno disuelto presente en los ríos; resultando en la muerte de la vida acuática, la alteración del pH de los cursos hídricos llegando a tener pH básicos con valores de 10 y también altera las funciones naturales de los ríos. La eliminación de los componentes proteicos que provienen del colágeno de las pieles provoca el aumento del DBO en los cuerpos donde se realizan las descargas. La cal es otro de los componentes que es usado en el proceso de pelambre, el cual provoca que existan más sólidos en suspensión de los efluentes del baño de pelambre. Otro escenario que ocasiona la descarga de las aguas de curtiembre en el alcantarillado y plantas de tratamiento de aguas residuales es la formación de incrustaciones de carbonatos en las tuberías, los sulfuros y sulfato agilizan la destrucción de materiales como el cemento o concreto (Comisión Nacional del Medio Ambiente CONAMA, Santiago Chile, 1999, p. 12, 13, 14).

Una tecnología para la desulfuración de los baños de pelambre consiste en transportar las aguas de pelambre hasta un tanque para la homogenización, el cual tendrá difusores de aire y hélices e agitación sumergidas. La recuperación de los sulfuros es otra alternativa que se logra por la acidificación de las aguas de pelambre, para lograr la precipitación de proteínas y el desprendimiento de gas sulfhídrico, dicho gas puede ser fijado con una solución de NaOH pasando por una torre de absorción (CONAMA, Santiago Chile, 1999, p. 35,34).

Antecedentes

Existen alternativas de tratamientos para la disminución de sulfuros, en los que se propone metodologías a escala laboratorio para tratar aguas residuales de curtiembre. Uno de los tratamientos para disminuir sulfuros de aguas de pelambre; es mediante la oxidación catalítica. Este tratamiento consiste en filtrar el efluente para la remoción de sólidos suspendidos, para luego pasar al sistema de aireación, el que posee un tanque de aeración, con un volumen del doble del volumen de los afluentes a tratar, con finalidad de evitar derrames, el oxígeno fue suministrado desde la parte más baja del tanque, finalmente en dicho estudio utilizaron como catalizador el sulfato de manganeso ($3.2 \text{ mg MnSO}_4 / \text{mg S}^{-2}$), obteniendo resultados de remoción hasta 98.9% de sulfuros, luego de las 6 horas de tratamiento (Salas,2005).

Otro tratamiento para la reducción de sulfuros es la oxidación biológica de sulfuros en un reactor de recirculación, en el cual se diseñó un reactor de recirculación, que se encontraba separado en una etapa de aireación y otra etapa de reacción. En la etapa de aireación se satura de oxígeno la parte líquida y más adelante se recircula a la etapa de reacción; mientras que, el fondo tiene una parte cónica donde sedimenta el sulfuro. Resultado según el estudio de Martínez, Cid, Alcántara, Revah y Razo, (2010), que con mayores cargas de sulfuros influyó en la formación de azufre elemental, aumentando desde un 38% hasta un 63%. El reactor permitió controlar la concentración de oxígeno disuelto, lo que beneficia la oxidación parcial de sulfuros en azufre elemental.

Alcance

El presente trabajo, tiene el propósito de buscar una alternativa de reducción de sulfuros en aguas de pelambre, realizando el tratamiento a escala laboratorio, en un proceso Batch y, utilizando el agua residual de este proceso de la “Tenería Inca”, de la ciudad de Ambato. Se estudiaron dos variables que son: el tamaño de orificio de la salida de los difusores y la cantidad de catalizador (sulfato de manganeso), a fin de optimizar el proceso de oxidación. Con la variable del

tamaño de orificio del difusor, se utilizaron dos tamaños; mientras que, para el catalizador se probaron realizar con cuatro concentraciones distintas.

Justificación

La implementación de tratamientos de aguas residuales en la industria de curtiembre tiene el fin de disminuir los impactos ambientales que se vienen causando por el uso de sustancias químicas como el cromo, sales y sulfuros, entre otros, siendo estas sustancias causantes de daños irreversibles en la salud de las personas y en el medio ambiente. Por ende, el desarrollo de nuevas tecnologías, de preferencia amigables con el medio ambiente, son una de las mejores opciones para contrarrestar los daños que se vienen causando por esta actividad económica.

En el trabajo de oxidación avanzada para el tratamiento de una corriente de proceso de pelambre de la industria de curtiembre, se evalúa el efecto de un tratamiento de oxidación, para eliminar los sulfuros de las aguas residuales de esta etapa de producción de cuero.

Con el proceso de oxidación avanzada, se han obtenido porcentajes de remoción muy altos en cuanto a DQO y DBO del 94% y 96% respectivamente (Vidal, Nieto, Márquez, Mensilla y Bornhsrdt, 2002), y se ha establecido que es igual de efectiva para lograr porcentajes altos de remoción de sulfuros, por esta razón se encaminó el presente trabajo hacia la determinación del mejor tratamiento, mediante la administración de oxígeno por difusores, y el uso de un agente catalizador, que permitan la mayor remoción de sulfuros.

Objetivos

Objetivo General

- Reducir sulfuros en aguas residuales provenientes de la industria de curtiembre mediante un tratamiento de oxidación.

Objetivos específicos

- Estudiar las condiciones de oxidación de sulfuros mediante la difusión de oxígeno en un prototipo piloto.
- Optimizar la oxidación mediante un catalizador con la difusión de oxígeno en un prototipo piloto.

1. CAPITULO I. MARCO TEÓRICO

1.1. Procesos de la curtiembre

1.1.1 Curtiembre

Es la industria que se encarga de procesar pieles de animales sometiéndolas a tratamientos físicos químicos y otras operaciones que involucra el uso de sustancias curtientes, con el objetivo de obtener un material denominado en el mercado como cuero, el que se caracteriza por tener durabilidad, permeabilidad y a la vez ser suave y elástico (Chávez, 2010, p.44).

Los principales procesos de la industria de curtiembre son:

a) Recepción de pieles: Las pieles son recibidas en la industria de curtiembre, pasando por un control de calidad para descartar las pieles que no cumplan con las características necesarias, para evitar cueros defectuosos al finalizar el proceso de transformación de la piel (Hoinacki, Gutheil, 1978, p.32).

b) Lavado y remojo: Una vez clasificadas las pieles, estas son remojadas para que puedan recibir una correcta hidratación, brindando a la piel flacidez. El agua utilizada para este proceso debe ser, en tanto sea posible, baja en bacterias y casi nula en dureza, la cantidad del agua empleada debe ser un 300% refiriéndose en el peso de las pieles, pudiendo utilizarse también tensoactivos que ayuden a la hidratación (Hoinacki, Gutheil, 1978, p.71).

c) Pelambre: Para la depilación de la piel en el proceso de pelambre el pH recomendado es de 11.5 a 12, debido a la combinación de la cal con el sulfuro de sodio. En los fulones en los que se lleva a cabo el proceso de pelambre, se colocan las pieles empleándose en promedio: 200 a 300% de agua a 25°C, 3% de sulfuro de sodio y 2.3% de cal. Se realiza movimientos durante 1 hora al iniciar el proceso, luego en cada hora por 1 a 2 minutos, dejando al final en remojo las pieles en el mismo baño de pelambre por 24 horas (Hoinacki, Gutheil, 1978, p.76,79,82).

d) Descarnado y dividido: Se pretende eliminar restos de carne y grasa adheridos a la piel y que no fueron destruidos en el anterior proceso; se lo realiza con maquinaria o mano con la finalidad de eliminar dichos restos. Posteriormente se realiza el proceso de dividido, en el cual la piel se separa en dos capas. Se debe considerar que al someter al cuero a este proceso el espesor del dividido dependerá del tipo de cuero que se desee procesar (Hoinacki, Gutheil, 1978, p.88).

e) Desencalado: El proceso de desencalado tiene el objeto de remover las sustancias alcalinas (cal), que provienen del proceso de pelambre, las que se depositan químicamente en las pieles. Se elimina la cal sometiendo al cuero a baño de agua con ácidos o sales amoniacales o sales ácidas, con el fin de preparar al cuero para procesos posteriores. Cabe resaltar que los baños de desencalado con sales de amonio suelen tener pH de 8.5 a 9; mientras que, en baños con sales de amonio y en éteres orgánicos el pH no desciende de 8 (Hoinacki, Gutheil, 1978, p.93).

f) Purga: Este proceso consiste en someter a las pieles a la acción de enzimas proteolíticas, obteniéndose el aflojamiento de las fibras y el deshinchado de las pieles, además de aflojar restos de la raíz del pelo, y la disolución de grasas naturales (por acción de las enzimas lipasas). Es importante mantener un pH entre 7.5 y 8.5, ya que las enzimas trabajan en ese rango de pH (Hoinacki, Gutheil, 1978, p.97,99).

g) Piquelado: Se prepara la piel químicamente con soluciones salino-ácidas, con el fin de que las fibras del colágeno del cuero permitan la fácil penetración por los agentes curtientes. La composición del baño de piquel se compone de: 6 a 10% de cloruro de sodio, 1 a 1.5% de ácido sulfúrico y de 60 a 100% de agua, el proceso dura entre 1 hora y media y 3 horas (Hoinacki, Gutheil, 1978, p.103,104).

h) Curtido: El proceso de curtido es la transformación de la piel en cuero por la estabilización de las proteínas. La curtición con sales de cromo se la realiza en las pieles que han pasado por el proceso de piquelado. El curtido al cromo agrega a las pieles entre 2.5 a 3% de Cr_2O_3 (óxido de cromo III), a partir de sulfato básico de cromo (Hoinacki, Gutheil, 1978, p.101).

i) Escurrido: En el proceso de escurrimiento, las pieles deben reposar entre 24 a 48 horas en un caballete para que haya una coordinación de las sales de cromo con el colágeno del cuero, al mismo tiempo se libera ácido sulfúrico, el que se queda impregnado en el cuero. Al finalizar el proceso de escurrido las pieles contendrán entre 70 y 50% de agua en ellas, lo cual debe reducirse a porcentajes de agua entre 50 y 55% de este modo, tener óptimas condiciones para el siguiente proceso (Cuero Net, s.f).

j) Rebajado: El rebajado de las pieles tiene como objetivo igualar el espesor. Este proceso es aplicado en cueros que se sometieron a curtidos al cromo o vegetal, luego de escurrido, y haya sido dividido en tripa o azul. Este proceso también contribuye en la abertura de las fibras, lo que para operaciones posteriores facilita el ingreso de los químicos que se agreguen en las pieles (Hoinacki, Gutheil, 1978, p.149).

k) Recurtido y acabados: El recurtido está enfocado en mejorar y cambiar los defectos que puedan obtener en el cuero luego de haber pasado por las operaciones anteriormente citadas. Este proceso incidirá en las operaciones de

acabado (engrase, teñido, etc.). Es por ello que para el recurtido compacto es necesario lavar el cuero con 250% de agua a 35 °C, luego se escurrirán los cueros para eliminar excesos de agua y poder realizar el recurtimiento, el cual se compone de: 1 a 1.5% de agentes neutralizantes, 4% de tatinos sintéticos, 3 a 4% de polímeros, 4 a 5% engrase aniónico, 2% de extracto de tanino vegetal y 1 a 1.5% de colorante ácido, en los fulones se realizarán movimientos de 1 hora a 1 hora y media, para luego retirar las pieles (Hoinacki, Gutheil, 1978, p.163).

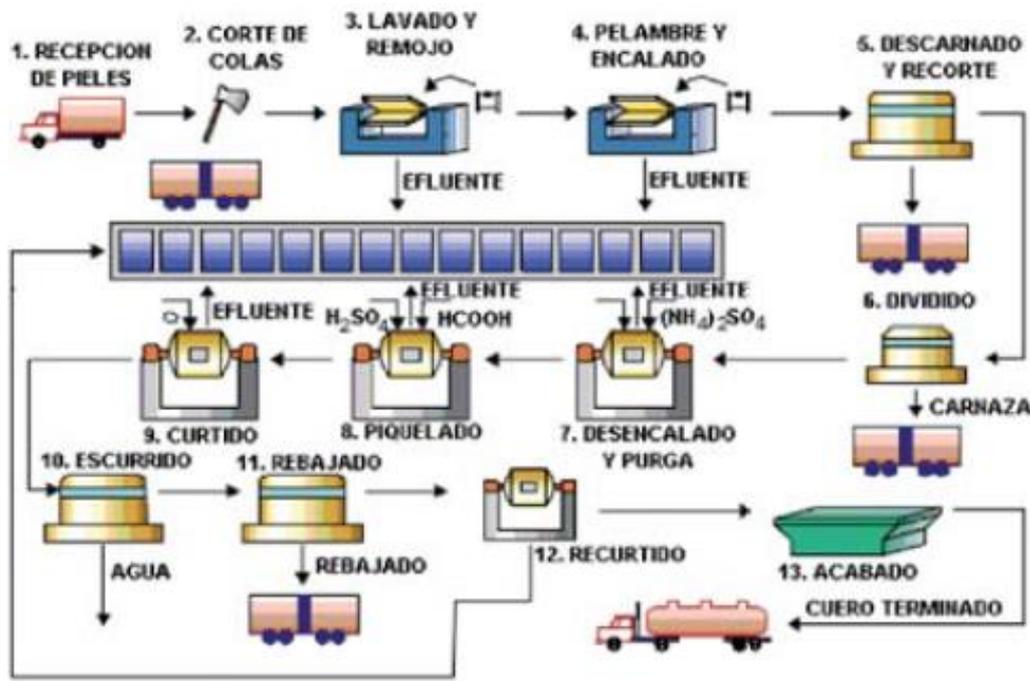


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de curtido y acabo de cuero.

Tomada de Ministerio del Ambiente, s.f.

1.2 Aguas residuales de curtiembres

En la industria del cuero existen las descargas de efluentes producto de los procesos para la obtención del cuero. El uso de sustancias químicas en los remojos al que se someten las pieles es tóxicas y contaminantes en el ambiente, la intensidad de la contaminación se relaciona con el tipo de proceso y las cantidades de dosificación de los compuestos químicos.

1.2.1 Residuos líquidos del proceso de Ribera

Según CONAMA (1999, p.11) la carga contaminante generada por la etapa de ribera se distingue por su carga contaminante importante, los orígenes de esta fuerte carga son:

a) Suciedades de la cara exterior en las pieles: Las pieles de los animales muertos vienen por lo general contaminadas con tierra y estiércol, esto es eliminado por el proceso de remojo, pero al descargar el efluente de este proceso se generan residuos líquidos principalmente con sólidos suspendidos y aumento del DBO.

b) Componentes constitutivos del cuero: Las proteínas no estructuradas que se establecen en el líquido linfático y la sangre, los que vienen siendo no deseados en el proceso de curtición por la aparición de cuerpos insolubles llegando a estar en el tejido interfibrilar provocan la pérdida de las propiedades en el cuero como: flexibilidad, elasticidad y otros. Por ellos las proteínas son eliminadas por solubilización en el proceso de remojo, generan en sus efluentes el aumento de la DBO.

c) Pelo: La eliminación del pelo se realiza en el proceso de pelambre, por la abundante cantidad de pelo en las pieles se utilizan altas dosis de sulfuros y cal creando un medio alcalino en el cual se remojan las pieles, de tal manera, erradicar con todo el pelo de las pieles. Los efluentes de este proceso provocan el aumento del DBO y sólidos suspendidos.

d) Grasas: Las grasas se encuentran en el tejido adiposo, junto con el cuero del animal. En el proceso de pelambre se elimina la grasa de las pieles por la saponificación que se realiza en un medio poco alcalino, lo que resulta un valor del extracto del efluente total de la operación de la curtición de la piel.

- e) Sulfuros:** El sulfuro es un compuesto tóxico en medios acuosos, ocasionando en los recursos de agua la reducción de oxígeno, y en las soluciones que se utilizan sulfuros causan valores de 10 de pH. Además, se genera un desprendimiento de gas sulfhídrico y en cantidades elevadas puede ser mortal. En el proceso de pelambres los sulfuros son usados para eliminar el pelo de la piel, por ello, este elemento aporta con el 76% en la toxicidad total del efluente del proceso de pelambre.
- f) Cal:** La cal es un elemento de alto contenido de hidróxido cálcico, el que es usado con excesos en el proceso de ribera por sus bajos costos, provocando en el efluente el aumento de sólidos suspendidos.
- g) Alcalinidad:** La alcalinidad del proceso de pelambre es considerada de alto impacto ambiental, por lo que el pH del baño de dicho proceso debe ser neutralizado previa a su descarga.
- h) Salinidad:** El aporte de salinidad resulta principalmente del proceso de remojo, se emplea sal (común) para la conservación de las pieles, aportando con el 60% de la salinidad total del proceso de ribera.
- i) Nitrógeno amoniacal:** El nitrógeno amoniacal es usado en las operaciones de ribera, en concentraciones típicas de 70 mg/l. El sulfato de amonio es la principal fuente del nitrógeno amoniacal en el proceso de desencalado, también se encuentra el nitrógeno amoniacal en las fermentaciones de proteínas. Del mismo modo, en el proceso de pelambre por la desamidación de la asparagina y la glutamina presente en el colágeno de las pieles, se forma amoniaco.
- j) Tensoactivos:** Los tensoactivos más utilizados son los alquifenoles etoxilados, estos compuestos tienen el propósito de humectar y limpiar el cuero. Causando aumento de valores de DQO, llegando a valor de DQO de 2.300 mg/l de O₂.

k) Residuos líquidos del proceso de Piquelado y Curtición: En el proceso de piquelado el cromo es el elemento más controlado por la normativa ambiental, lo que aporta significativamente a la toxicidad de los efluentes.

l) Residuos líquidos del proceso de Post-curtición: El proceso de post-curtición se desarrolla en un medio húmedo partiendo del estado de Wet-blue, en el que se lava, neutraliza, tiñe y engrasa al cuero, por ello es considerada una toxicidad baja en el parámetro de DQO, aportando con el 15% para el efluente final. En cambio, existe un aporte significativo a los sólidos suspendidos, debido a las virutas remanentes, provenientes de los procesos de raspado del cuero.

1.3 Problemas relacionados con los sulfuros residuales provenientes de las aguas de curtiembres

Los efectos causados por la descarga de efluentes líquidos de la industria de curtiembre pueden llegar a ocasionar problemas ambientales irreversibles si se realiza una mala disposición. La salud de las personas también suele ser afectada al tener contacto con los reactivos químicos usados en el proceso de la elaboración del cuero (Zárata, Rojas, Porst, 1993, p. 14).

Según la caracterización del agua residuales de curtiembre realizada por Zárata, Rojas, Porst, (1993, p. 11), si se comparan los efluentes totales con las descargas de los efluentes por proceso en las tablas 1 y 2, las diferencias de los parámetros de: sulfuro, cromo y pH, se puede observar que los sulfuros obtienen valores de 160 ppm, esto se debe al descenso de pH que tienen las aguas residuales de pelambre al mezclarse con el efluente total, sobre todo las aguas provenientes del curtido, consecuentemente se libera gas sulfhídrico. El pH es otro factor que se destaca por tener valores de entre 5.4 a 12.6 en el proceso de curtido vegetal, mientras que en el proceso de curtido al cromo el pH varío a rangos de 3.2 a 13.1, hay que resaltar que mientras el pH tenga valores bajos (acidez), el cromo presente en el efluente final decantará. Al descargar el

efluente total, se forma hidróxido de cromo debido al incremento del pH en la mezcla con aguas de pelambre, lo que provoca formaciones de incrustaciones en las tuberías, reduciendo el paso de los efluentes.

Tabla 1.

Características generales de los efluentes de curtiembres

PARAMETRO / TIPO DE CURTIDO	CURTIDO VEGETAL (mg/l)		CURTIDO AL CROMO (mg/l)	
DBO₅	1700	2430	900	2576
DQO	3000	5765	2500	4780
Sulfuro	160		160	
Sulfato	2000	219	700-2000	74
Cloruro	2500		2500	
Nitrógeno total	120		120	
Aceites y grasas extractables con éter	200		200-350	
Fósforo	1		1	
Cromo⁺³			70-110	105
Sólidos totales	10000		10000	
Sólidos suspendidos	1500		2500	
Ceniza total	6000		6000	
Ceniza en sólidos suspendidos	500		1000	
Sólidos sedimentables	50		100	
pH unidades	9	5.4 a 12.6	8 a 9	3.2 a 13.1
Residuo no filtrable		3080		960
Volumen (m³/t de cuero pesado)		14		34

Tomado de Zárata, Rojas, Porst, 1993, p. 11

Tabla 2.

Características de efluentes de curtiembre por proceso

Operación	PARAMETRO					
	DBO (mg/l)	DQO (mg/l)	RNF (mg/l)	CROMO TRIVALENTE (mg/l)	SULFURO (mg/l)	pH (unidades)
Remojo	5456	12633	2980			7.3
Pelambre	11083	43966	21689		1893	12.5
Lavado	2280	4880	8506		461	12.9
Descarne	13700	36800	13783		439	11.5
Desencaldado y Purga	2541	11670	1053		272	9.6
Lavado	2790	4400	2224		51	9.1
Piquelado y Curtido	903	4070	915	2024		3.9
Recurtido	1830	4345	233	233	174	4.4

Tomado de Zárata, Rojas, Porst, 1993, p. 12

1.3.1 Efectos del gas sulfhídrico

Según Axiqum (s.f, p. 2) El gas sulfhídrico es considerado un vapor tóxico, cuando una persona tiene contacto con este gas representa riesgos en la salud por su toxicidad. Si el gas es inhalado puede causar los efectos que se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3.

Efectos por inhalación del gas sulfhídrico en las personas

Concentración (ppm)	Efectos
Baja concentración	Conjuntivitis o queratitis en el caso más grave.
< 1	Existe detección del gas por su olor
De 3 a 5	Sensación de molestia por el olor
> 5	Fatiga olfativa, se pierde el sentido del olfato

10 20	Irritación de la vista
> 20	Las vías respiratorias se irritan, malestares estomacales, daño en el sistema nervioso.

Tomado de Axiquim, s.f, p. 2

1.4 Alternativas de tratamiento de las aguas residuales de pelambre

1.4.1 Tratamiento de oxidación para la reducción de sulfuros

En este tipo de tratamiento se oxidan los sulfuros a sulfatos, de esta manera se previene el desprendimiento del gas sulfhídrico por efecto de la variación de pH.

La oxidación de los sulfuros permite la transformación de este componente en azufre elemental, el cual es insoluble y es considerado menos tóxico frente al sulfuro. Para poder realizar la oxidación de los sulfuros se utilizan sistemas de aireación, donde el oxígeno actúa como agente oxidante. Es indispensable considerar que será ineludible reponer el oxígeno consumido y con ello conservar la concentración de oxígeno correspondiente. Adicionalmente, se emplea un agente catalizador, el cual permite aumentar la velocidad la reacción para la oxidación de los sulfuros (Salas, 2005). El tratamiento de oxidación de sulfuros dependerá de varios factores como: velocidad de absorción del oxígeno, concentraciones de sulfuros y de catalizador (Canteras, Fracassi, 1982, p. 7).

El ion Mn^{++} actuando como catalizador en la oxidación de sulfuros, promueve el aumento de la velocidad de reacción inicial, demostrando que es superior a los sistemas en los que se emplea cal para estimular la reacción. La formación de espuma es otro factor presente en la experimentación para la oxidación de sulfuros, determinando que a pesar de que las no exista presencia de tensoactivos en los procesos de pelambre, es la presencia de cal la que desencadena la formación de espuma, produciéndose compuestos insolubles, ubicados en la parte superior del líquido, teniendo un estado gelatinoso (Canteras, Fracassi, Greco, 1983, p. 21, 22).

1.4.2 Recirculación de las aguas residuales

La recirculación de las aguas residuales de pelambre tiene el objetivo de reducir el agua con las cargas contaminantes (sulfuros y cal), minimizar el volumen de agua utilizado en el proceso de pelambre y que el uso de químicos sea menor. El agua residual debe ser acondicionada para su reutilización, agregándole los químicos que le sean faltantes para un nuevo proceso. Hay que resaltar, la recirculación de las aguas residuales no puede realizarse permanentemente ya que con el tiempo la eficiencia del proceso disminuye y la calidad del producto (pieles) no es la adecuada (Agudelo y Gutiérrez, 2007, p.244; Guzmán y Lújan, 2010, p. 469).

De acuerdo con Cantera, Angelinetti y Michelón (s.f), la reutilización del agua residual de pelambre puede realizarse en dos tipos de operaciones, a continuación de explican:

a) Recirculación total: Este proceso de recirculación se lo realiza sin filtrar el agua residual, la cual contiene pelo y cal. Con ello se desea mantener la sal de cromo, siendo una materia prima para el proceso de pelambre. Para poder reutilizar esta agua es necesario agregarle sodio y cal. Al no tener un control en la composición del agua residual, podría ocasionar hinchamiento, aperturas fibrosas, y manchas en las pieles por un exceso de componentes grasos.

b) Recirculación parcial: En este proceso se reintegra sulfuro, cal y agua, separando los sólidos presentes en el efluente del pelambre (pelos, cal, etc.) esta separación de la puede realizar colocando el agua residual en una centrifugadora, filtración hidrodinámica o ultrafiltración. A continuación, se separan proteínas y eliminar sulfuro residual, con la posibilidad de recuperar los dos productos.

Parámetro	Proceso Inicial		Primer Ciclo		Segundo Ciclo	
	Efluente Original (Up _{0,0})	Efluente Tratado (Up _{0,1})	Efluente Original (Up _{1,0})	Efluente Tratado (Up _{1,1})	Efluente Original (Up _{2,0})	Efluente Tratado (Up _{2,1})
pH	13.6	13.6	13.7	13.6	13.5	13.5
DQO [mg/l]	41836	4850	72833	70900	37867	34800
SS [mg/l]	35813	600	32860	11560	20450	3000
Sólidos disueltos [mg/l]	36639	50856	67488	85760	38587	50328
Sulfuros [mg/l]	3221	2554	4326	4000	2055	2812
Calcio [mg/l]	1150	1100	3800	2840	346	192
Parámetro	Tercer Ciclo		Cuarto Ciclo		Quinto ciclo	
	Efluente Original (Up _{3,0})	Efluente Tratado (Up _{3,1})	Efluente Original (Up _{4,0})	Efluente Tratado (Up _{4,1})	Efluente Original (Up _{5,0})	Efluente Tratado (Up _{5,1})
Ph	12.7	12.7	11.6	11.5	11.8	11.8
DQO [mg/l]	33767	28415	39529	38033	19167	12667
SS [mg/l]	10100	8100	22060	2620	8540	1120
Sólidos disueltos [mg/l]	44572	40028	16952	31300	30952	27744
Sulfuros [mg/l]	2959	1969	3600	4265	3286	3433
Calcio [mg/l]	1360	1250	429	395	1024	922

Figura 2. Diagrama de análisis del reciclado de aguas de pelambre.

Tomado de Muñoz e Hidalgo, 2012.

2. CAPITULO II. METODOLOGÍA

2.1 Descripción del estudio

El presente trabajo, se realizó con el propósito de buscar una alternativa de reducción de los sulfuros en las aguas de pelambre generadas en la elaboración del cuero, que se realiza en la “Tenería Inca”, ubicada en la ciudad de Ambato. Para ello, se realizó el tratamiento a escala laboratorio, en un proceso Batch. Se estudiaron dos variables que son: el tamaño de orificio de la salida de los difusores y la cantidad de catalizador (sulfato de manganeso), con la finalidad de optimizar el proceso de oxidación. Para el estudio de la primera variable, se utilizaron dos tipos de difusores con dos tamaños diferentes de orificio, en la misma disposición, sobre la base del estudio de Julio Rondal (2018); con el mejor tamaño de orificio se optimizó la segunda variable, para lo cual se experimentó con cuatro concentraciones distintas de catalizador.

2.1.1 Selección de variables para estudio

Variable dependiente: Cantidad de sulfuros removidos

Variables independientes: tamaño de orificio del difusor de aire y concentración de catalizador (MnSO_4).

2.1.2 Diseño experimental

El diseño experimental que fue usado en el presente trabajo de investigación se basó en el estudio de dos variables, la primera fue la variable del tamaño de orificio para suministro de oxígeno en la torre de oxidación y la segunda variable de estudio fue la concentración de catalizador en el tratamiento de oxidación de los sulfuros.

En el estudio de la primera variable, que fue el tamaño de orificio para la suministro de oxígeno, se realizó con dos niveles y con tres repeticiones en cada nivel.

Tabla 4.

Puntos de diseño en el estudio de la primera variable.

NIVEL	Número de Repeticiones	TIEMPO (horas)
PLACA 1 (diámetro de 2 mm)	3	6
PLACA 2 (diámetro de 4 mm)	3	6

En el diseño experimental, para el estudio de la segunda variable, se establecieron cuatro tratamientos, que se basaron en la concentración de catalizador agregado para el tratamiento de oxidación de los sulfuros.

Tabla 5.

Puntos de diseño en el estudio de la segunda variable.

Tratamiento con catalizador	Número de Repeticiones	Tiempo (Horas)
T ₁ (0.4 g/L)	3	4
T ₂ (1.5 g/L)	3	4

T ₃ (3.0 g/L)	3	4
T ₄ (4.0 g/L)	3	4

2.2 Metodología experimental

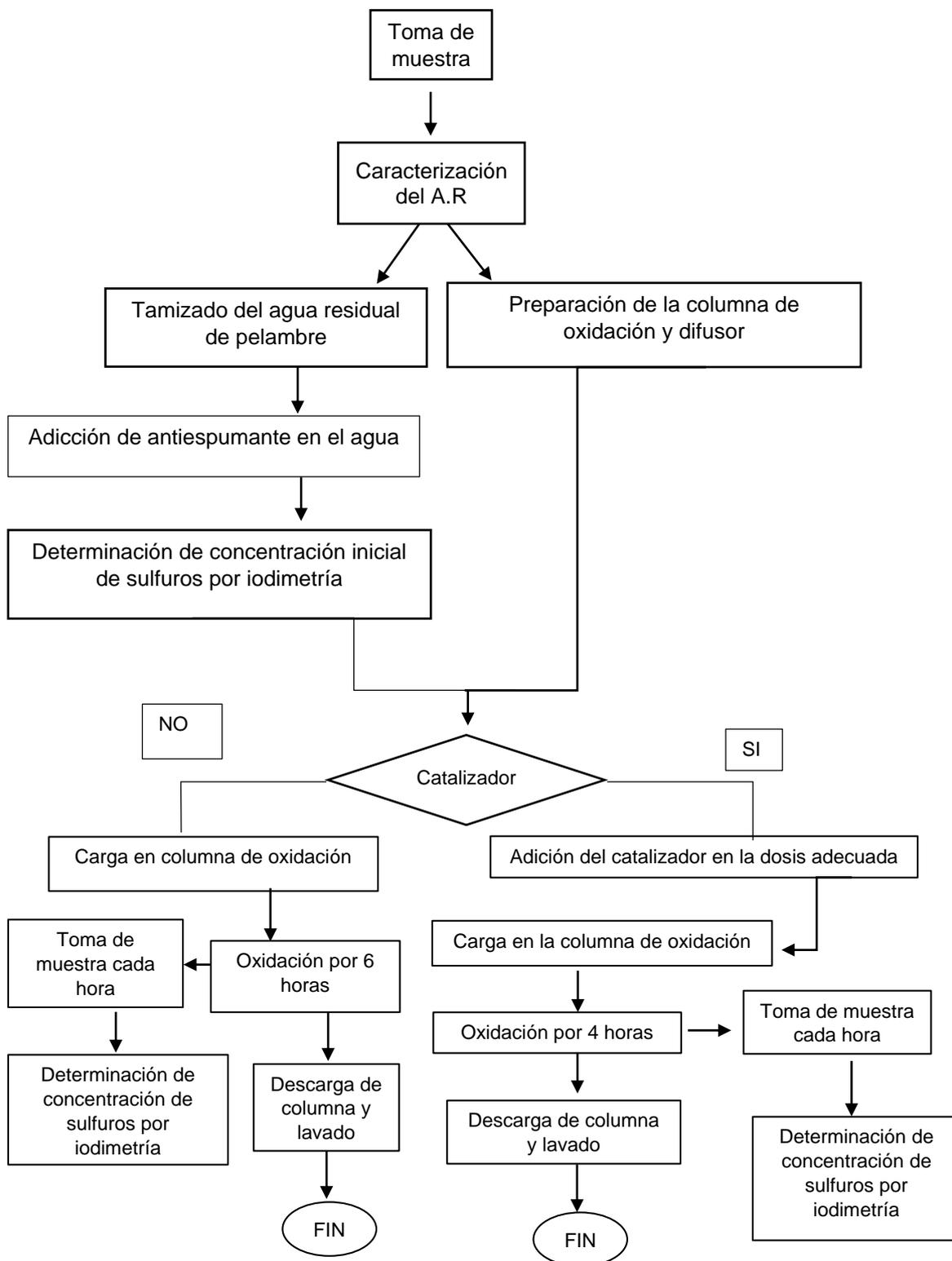


Figura 3. Flujograma de la metodología experimental desarrollada en el presente trabajo.

2.2.1 Toma de muestra

Para poder desarrollar el tratamiento de oxidación de sulfuros fue necesario recolectar agua residual del baño del pelambre, este efluente se obtuvo en la ciudad de Ambato en la "Tenería Inca". Se recolectaron 500 litros de manera manual con una bomba de succión. Para un transporte más seguro a las instalaciones de la sede Queri de la Universidad de las Américas, en la ciudad de Quito, el agua residual se almacenó en un tanque de plástico con una capacidad de 1000 litros, como se muestra en la figura 4.



Figura 4. Almacenamiento del efluente residual del proceso de pelambre.

2.2.2 Caracterización del agua residual

Una vez que el agua de pelambre llegó a la sede Queri, se caracterizó el agua residual, en base a dos tipos diferentes de muestras. La primera muestra de agua residual analizada fue sin realizar un tamizado, tan solo se homogenizó el agua residual dentro del tanque, tomando una muestra significativa, con el fin de realizar un correcto análisis de: sólidos sedimentables, sólidos totales, sólidos suspendidos, DBO, DQO, presencia de sulfuros y pH. El segundo tipo de muestra tomada fue el agua de pelambre tamizada, con el agua tamizada se procedió con el análisis de: DBO, DQO, presencia de sulfuros y pH.

Se detallan a continuación las metodologías que se utilizaron para la caracterización del agua de pelambre:

a) Análisis de sólidos sedimentables del agua de pelambre sin filtración:

En el análisis de sólidos sedimentables, se empleó un soporte universal, un cono Imhoff, un litro de agua residual y una varilla de vidrio. Se vertió el agua residual dentro del cono, y se la dejó reposar por 1 hora; transcurrido este tiempo con ayuda de una varilla de vidrio, se procedió a deslizar los sólidos que aún se podían encontrar en las paredes del cono Imhoff y se dejó nuevamente reposar por 15 minutos. Finalmente, se observó y se tomó lectura de la altura de sólidos en volumen que lograron sedimentar en ese tiempo determinado (Abramovich, Gilli, Eliggi, Zerbato, s.f).

b) Análisis de sólidos suspendidos del agua de pelambre sin filtración:

En la determinación de los sólidos suspendidos, se utilizó el equipo de filtración, el cual se componía de una bomba al vacío, un matraz erlenmeyer, un embudo de vidrio y una pinza metálica. Además de ello, se empleó un crisol y un papel de filtro de fibra de vidrio. Se inició el análisis colocando el papel de fibra de vidrio en el equipo de filtración con ayuda de una piseta con agua, se lavó el papel con unas pocas gotas para que no haya suciedades que alteren los resultados. A continuación, se pesó el papel filtro y un crisol para después ser tarados en la

estufa por 2 horas a 105 °C, con el propósito de quitarles la humedad. Transcurridas las 2 horas, se colocó el papel filtro en el equipo de filtración, se tomaron previamente 100 mililitros de agua residual, la que fue vertida sobre el papel filtro con el equipo de filtración encendido muy lentamente, al terminar de verter el agua residual. De esta manera, se tomó el papel filtro y se lo peso con el crisol tarado, finalmente se tomó lectura en la balanza analítica del peso del papel para futuros cálculos (Abramovich, Gilli, Eliggi, Zerbato, s.f).

c) Análisis de sólidos totales del agua de pelambre sin filtración: Para determinar los sólidos totales, se taró un crisol a 105 °C por 2 horas y se lo dejó enfriar en el desecador por unos minutos para luego ser pesado en la balanza analítica. A continuación, se colocó 25 mililitros del agua residual de curtiembre en el crisol para ser llevado por una noche en la estufa a 105 °C. Transcurrido este tiempo, se volvió a colocar nuevamente el crisol en el desecador por unos minutos para que se enfrié y luego poder ser pesado y tomar lectura para posteriores cálculos (Abramovich, Gilli, Eliggi, Zerbato, s.f).

d) Análisis de pH del agua de pelambre sin y con filtración: Para la medición de pH, se tomaron 10 mililitros del agua residual (filtrada y sin filtrar), y se hizo uso del pHmetro, en el cual se sumergió el electrodo del equipo y pasado 5 minutos se tomó lectura del pH, se repitió el proceso en las dos muestras.

e) Fórmula para la determinación de Sólidos suspendidos (SST) y Sólidos totales (ST)

(Ecuación 1)

$$SST/ST = \frac{A - B}{C} \times 10^3 [g/L]$$

A = Peso del recipiente con el sólido

B = Peso del recipiente vacío (tarado)

C = Volumen empleado en la muestra de agua residual

f) Análisis de DBO y DQO del agua de pelambre sin y con filtración:

Para el análisis de DBO y DQO, se tomaron dos muestras de agua residual de 1000 mililitros, la primera muestra filtrada y la segunda muestra sin filtrar. Aquellas muestras fueron llevadas al laboratorio de análisis Senerin Cía. Ltda. el que se encuentra Acreditado por el SAE, rigiéndose en la norma NTE INEN ISO/IEC 17025 con N° OAE LE 2C 06-007.

Para la determinación de DQO, el laboratorio Senerin empleo el método: *PEAGSEN02/SM 5520 D*; mientras que, para la determinación de DBO utilizó el método: *PEAGSEN09/SM 2550*.

2.2.3 Tamizado del agua residual de pelambre

Previó a realizar el tratamiento de oxidación, se realizó un tamizado al agua de pelambre, este pretratamiento se efectuó con ayuda de un cedazo (el cual tenía un tamaño de malla de 5 mm), pasando el agua por el cedazo para retirar los sólidos presentes en el agua residual, de este modo se evitó alguna posible interferencia en la columna de oxidación para el tratamiento de los sulfuros.

2.2.4 Preparación de la columna de oxidación y difusor

Se utilizó una columna de PVC de 2 metros de altura y diámetro de 0,15 metros, con un difusor colocado en su base, por el cual se suministraba oxígeno. Se utilizaron dos placas para la difusión del aire, con dos tamaños de orificios, 2 mm y 4 mm respectivamente, para suministrar el oxígeno para el tratamiento de oxidación. En la columna se adaptaron 3 ventanas de acrílico y una llave de muestreo ubicada a los 0,8 metros de altura, además se colocó una tapa en la parte superior para poder realizar control de olores.

2.2.5 Adición de antiespumante

Se adicionó una cantidad de emulsión antiespumante en base silicona basado en la recomendación de la ficha de seguridad del producto. El antiespumante utilizado fue BRB Snapil FD Series marca BRB, adicionándose 1 gramo de producto por cada litro de agua de pelambre tratada (BRB, 2011). El volumen total de agua tratada fue de 33 litros por ensayo.

2.2.6 Análisis iodimétrico

De acuerdo con Zárate, Rojas, Porst, (1993, p. 65), la determinación de la presencia de sulfuros en aguas residuales se la realizó mediante un análisis iodimétrico, en el cual, con la utilización de una solución 0.025 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (triosulfato de sodio) se pudo detectar el ion S^{-2} sin interferencias de sustancias orgánicas disueltas u otros iones que pudieran estar presentes en las aguas de pelambre.

El procedimiento de iodometría inició tomando 10 mililitros del agua de pelambre y se diluyó con agua destilada a 100 mililitros (dilución 1:10). Luego, en un matraz erlenmeyer con capacidad de 100 mililitros, se colocó 10 mililitros de yoduro de potasio (KI/I) a 0.025N y dentro de una cámara de extracción, se agregaron con una pipeta 2 mililitros de ácido clorhídrico (HCL) 6N, en el fondo del erlenmeyer. A continuación, se colocaron 10 mililitros del agua de pelambre ya diluida bajo la superficie de la solución, procediéndose a realizó una titulación con tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) de 0.025N hasta que se adquiriera una coloración amarillenta en la solución, después de eso se colocaron unas gotas de almidón como indicador, titulándose con tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) hasta que desaparezca la coloración azul oscura. Finalmente, se tomó lectura de la cantidad de tiosulfato de sodio que fue utilizado en la titulación para los cálculos posteriores.

Para la determinación de la concentración de sulfuros en aguas de pelambre se utilizó la siguiente fórmula:

(Ecuación 2)

$$S^{-2}(\text{mg/l}) = \frac{V_1 \times C_1 - V_2 \times C_2 \times 16000 \times f}{\text{ml muestra}}$$

V_1 = ml de solución de yoduro de potasio (KI/I)

C_1 = normalidad de la solución de KI/I

V_2 = ml de solución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

C_2 = normalidad de la solución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

f = factor de dilución de la muestra (1: 10, 1: 100, etc)

2.2.7 Estudio de la variable tamaño de orificio

Para el estudio de la variable del tamaño de orificio, se homogenizó el agua residual, la que se almacenaba en un taque y luego se cargaron 33 litros en la columna con ayuda de una bomba. Para la suministración de oxígeno en la torre, se usó un flujómetro mismo que suministraba la cantidad de aire requerido para el tratamiento, que fue de 2 Nm³/h. El tratamiento de oxidación tuvo un tiempo de duración de 6 horas en cada ensayo, de ello, cada hora se realizó un muestreo del agua residual, con la finalidad de constatar la efectividad del tratamiento utilizando el método de determinación iodimétrica de sulfuros descrito anteriormente. Concluido el tratamiento de oxidación de los sulfuros presentes en el agua residual de pelambre, se descargaba toda el agua residual y se colocaba en tanques para una luego darles una correcta disposición final.



Figura 5. Torre utilizada en el tratamiento de oxidación de sulfuros.

2.2.8 Análisis estadístico para determinar el tamaño de orificio

En el análisis estadístico para determinar el mejor tamaño de orificio en la oxidación de sulfuros, se tomaron las variables de: tiempo, tamaño de orificio y porcentaje de remoción. Las hipótesis planteadas fueron:

Hipótesis nula: Todas las concentraciones de remoción son similares en los dos tamaños de orificios de salida del oxígeno en el tratamiento de oxidación.

Hipótesis alterna: Al menos un tamaño de orificio tiene una mejor eficiencia de remoción en el tratamiento de oxidación de sulfuros.

2.3 Estudio de la variable catalizador

El estudio de la variable del catalizador, se lo realizó utilizando el difusor seleccionado en la prueba anterior, es decir el que corresponde a un tamaño de orificio de 2 mm. Las pruebas se realizaron siguiendo el mismo procedimiento anterior, con las siguientes variantes: adición del sulfato de manganeso como catalizador y reducción del tiempo de tratamiento a 4 horas. Se realizaron 4 ensayos, con las diferentes concentraciones especificadas anteriormente en la tabla 5 respectivamente.

Para determinar la cantidad de catalizador a agregar en cada prueba, fue necesario realizar un análisis iodométrico para saber la concentración inicial de sulfuros en el agua de pelambre.

Se realizaron los siguientes cálculos para determinar la cantidad de catalizador empleado basado en la concentración de sulfuros.

(Ecuación 3)

$$X = \frac{\text{Peso del Catalizador empleado (mgS}^{-2}) \times C_{\text{catalizador}}}{1 \text{ mg S}^{-2}}$$

(Ecuación 4)

$$X_{\text{concent.}}(\text{mg}) = \frac{\text{Concentración Catalizador empleado (mgS}^{-2})}{\text{pureza del catalizador}}$$

(Ecuación 5)

$$\text{Total catalizador (mg)} = X_{\text{concent.}} \times V(\text{l})$$

Donde:

$C_{\text{catalizador}}$ = Concentración de catalizador para el ensayo

$X_{\text{concent.}}$ = Peso de catalizador a ser empleado

V = volumen utilizado en cada experimentación (l)

2.3.1 Análisis estadístico para determinar la concentración más efectiva del catalizador

En el análisis estadístico para determinar la mejor concentración de catalizador en la oxidación de sulfuros, se realizó en el programa Minitab, para lo cual se tomaron las variables de: tiempo, concentración de catalizador y porcentaje de remoción. De esta manera se plantearon dos hipótesis.

Hipótesis nula: Todas las concentraciones de catalizador tienen los mismos porcentajes de remoción en el tratamiento de oxidación de sulfuros.

Hipótesis alterna: Al menos una concentración de catalizador tiene una remoción de sulfuros, más eficiente en el tratamiento de oxidación.

3. CAPÍTULO III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Resultados de la caracterización del agua

a) Resultados de DQO y DBO

Los resultados de la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda biológica de oxígeno (DBO) y sulfuros, de las muestras tamizada y no tamizada del agua de pelambre, que fueron analizadas por el laboratorio Senerin fueron los siguientes:

Tabla 6.

Resultados de DQO y DBO realizados por el laboratorio de análisis Senerin.

Ensayo	Métodos	Unidades	Resultado muestra tamizada	Resultado muestra sin tamizar
DQO	PEAGSEN02 /SM5520D	mg/L	21000	23894
DBO	PEAGSEN09/ SM 2550	mg/L	9000	10773
Sulfuros	PEAGSEN14/SM4500 S ⁻² D	mg/L	5.66	5.01

Se descartó el resultado de sulfuros por parte del laboratorio Senerin, ya que se comparó con datos bibliográficos de Zarate (1993), donde se indica que los valores de aguas de pelambre tienen concentraciones de sulfuros entre 1200 mg/l y 3000 mg/l.

El análisis de sulfuros se lo realizó mediante el método iodimétrico descrito antes, obteniéndose un resultado de 1500 mg/L de sulfuros en el agua de pelambre.

b) pH

En el parámetro del pH se realizó un análisis inicial en las aguas de pelambre, obteniendo un pH de 12.65 para una muestra sin filtrar y 12.7 para una muestra filtrada.

c) Sólidos

En el caso de los análisis de sólidos totales, suspendidos y sedimentables se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 7.

Resultados de sólidos totales y sólidos suspendidos

Ensayo	Peso crisol tarado (g)	Peso muestra seca (g)	Sólidos presentes (g/L)
Sólidos totales	38.5329	39.3308	31.92
Sólidos suspendidos	38.6388	38.6991	4.04

En el caso de los sólidos sedimentables, no se reportó presencia de los mismos, por ende, no existieron sólidos sedimentables en el agua de pelambre obtenida de la "Tenería Inca".

3.2 Resultados de la primera variable

Los resultados obtenidos del estudio de la variable del tamaño de orificio para la distribución de oxígeno en la torre de oxidación de sulfuros se muestran en la tabla 8 y 9.

a) Resultados con placa de tamaño de orificio 4mm

En la tabla 8, se muestra los resultados logrados con el orificio de tamaño de 4 mm. De ellos, se obtuvieron remociones del 10% al 40% de sulfuros en agua de pelambre, luego de un tratamiento de 6 horas.

Tabla 8.

Resultados obtenidos del tamaño de 4 mm de orificio

		TÍTULACIÓN						S ⁻² (mg/l)	Remoción (%)
Repetición	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra		
1	Inicial	10	0.025	6.2	0.025	10	10	1520	0%
1	1	10	0.025	6.3	0.025	10	10	1480	3%
1	2	10	0.025	6.55	0.025	10	10	1380	9%
1	3	10	0.025	7.6	0.025	10	10	960	37%
1	4	10	0.025	7.7	0.025	10	10	920	39%
1	5	10	0.025	7.2	0.025	10	10	1120	26%
1	6	10	0.025	7.1	0.025	10	10	1160	24%
Repetición	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ⁻² (mg/l)	Remoción (%)
2	Inicial	10	0.025	6.1	0.025	10	10	1560	0%
2	1	10	0.025	6.25	0.025	10	10	1500	4%
2	2	10	0.025	6.4	0.025	10	10	1440	8%
2	3	10	0.025	6.45	0.025	10	10	1420	9%
2	4	10	0.025	7.15	0.025	10	10	1140	27%
2	5	10	0.025	7.5	0.025	10	10	1000	36%
2	6	10	0.025	7.7	0.025	10	10	920	41%
Repetición	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ⁻² (mg/l)	Remoción (%)
3	Inicial	10	0.025	6.2	0.025	10	10	1520	0%
3	1	10	0.025	6.36	0.025	10	10	1456	4%
3	2	10	0.025	6.39	0.025	10	10	1444	5%
3	3	10	0.025	6.7	0.025	10	10	1320	13%
3	4	10	0.025	6.8	0.025	10	10	1280	16%
3	5	10	0.025	6.6	0.025	10	10	1360	11%
3	6	10	0.025	9.3	0.025	10	10	280	82%

Nota: V1: ml de solución de yoduro de potasio (KI/I), C1: normalidad de la solución de KI/I, V2: ml de solución Na₂S₂O₃, C2: normalidad de la solución Na₂S₂O₃.

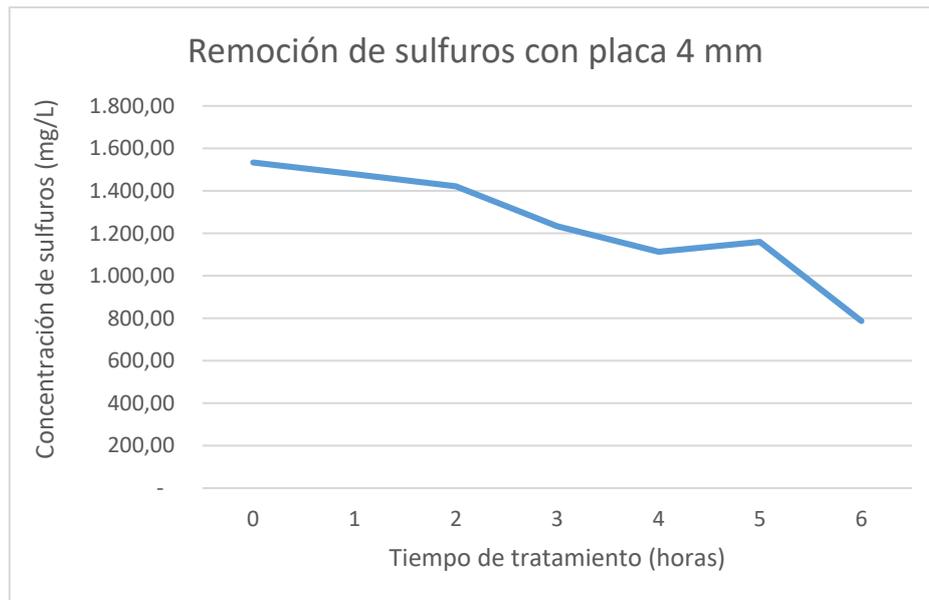


Figura 6. Gráfica de la remoción de sulfuros en relación al estudio de la primera variable del tamaño de orificio, en este caso con la placa de orificios de 4 mm.

b) Resultados con placa de tamaño de orificio 2mm

De acuerdo con los resultados obtenidos del estudio de la variable del tamaño de orificio (2 mm) para la salida de oxígeno, se alcanzaron porcentajes de remoción de sulfuros en agua de pelambre de 50% a 80%.

Tabla 9.

Resultados obtenidos del tamaño de 2 mm de orificio

		TÍTULACIÓN							
Repetición	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ² (mg/l)	Remoción (%)
1	Inicial	10	0.025	7.1	0.025	10	10	1160	0%
1	1	10	0.025	7.4	0.025	10	10	1040	10%
1	2	10	0.025	7.95	0.025	10	10	820	29%
1	3	10	0.025	7.9	0.025	10	10	840	28%
1	4	10	0.025	8.25	0.025	10	10	700	40%
1	5	10	0.025	8.6	0.025	10	10	560	52%
1	6	10	0.025	9	0.025	10	10	400	66%

Repetición	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ⁻² (mg/l)	Remoción (%)
2	Inicial	10	0.025	6.55	0.025	10	10	1380	0%
2	1	10	0.025	6.6	0.025	10	10	1360	1%
2	2	10	0.025	6.5	0.025	10	10	1400	-1%
2	3	10	0.025	7.75	0.025	10	10	900	35%
2	4	10	0.025	6.4	0.025	10	10	1440	-4%
2	5	10	0.025	7.6	0.025	10	10	960	30%
2	6	10	0.025	9.3	0.025	10	10	280	80%
Repetición	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ⁻² (mg/l)	Remoción (%)
3	Inicial	10	0.025	6.35	0.025	10	10	1460	0%
3	1	10	0.025	6.1	0.025	10	10	1560	-7%
3	2	10	0.025	6.05	0.025	10	10	1580	-8%
3	3	10	0.025	7.05	0.025	10	10	1180	19%
3	4	10	0.025	7	0.025	10	10	1200	18%
3	5	10	0.025	6.9	0.025	10	10	1240	15%
3	6	10	0.025	7	0.025	10	10	1200	18%

Nota: V1: ml de solución de yoduro de potasio (KI/l), C1: normalidad de la solución de KI/l, V2: ml de solución Na₂S₂O₃, C2: normalidad de la solución Na₂S₂O₃.

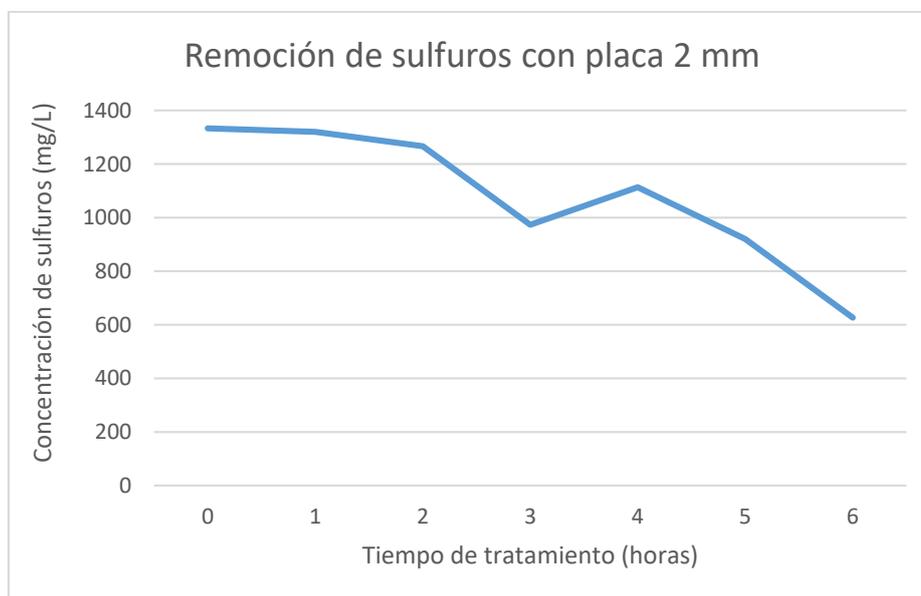


Figura 7. Gráfica de la remoción de sulfuros con relación al estudio de la primera variable del tamaño de orificio, en este caso con la placa de orificios de 2 mm.

Comparando los resultados de las pruebas, se determinó que la placa con los orificios de 2 mm resultó tener una mayor remoción de sulfuros, alcanzando valores entre el 50% y 60%, como se puede observar en la figura 8.

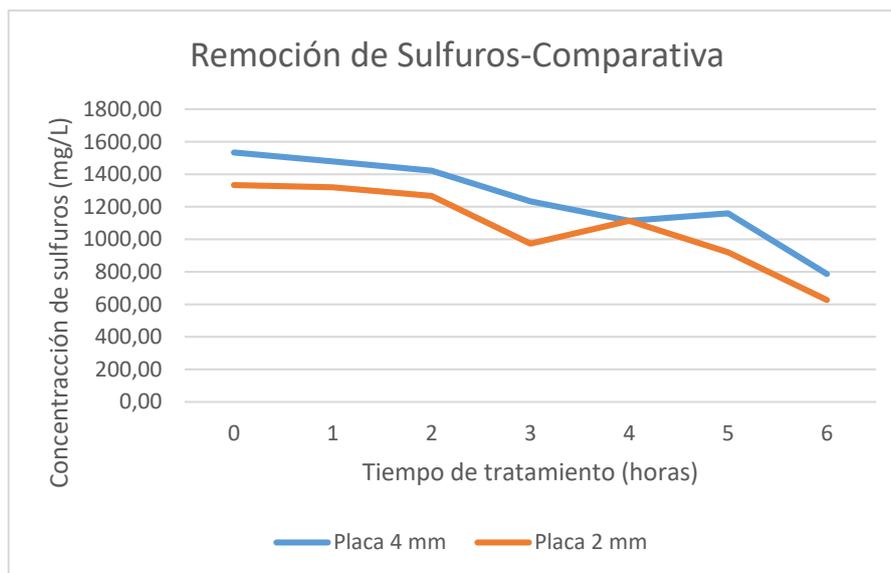


Figura 8. Gráfica de la remoción de sulfuros en relación al estudio de la primera variable del tamaño de orificio, se comparará los resultados de remoción de los dos tamaños de orificios.

3.3 Análisis estadístico de la variable tamaño de orificio

En la determinación del mejor tamaño de orificio para una remoción más eficiente de sulfuros en aguas de pelambre, se realizó una prueba de ANOVA de un solo factor, con el fin de comparar las medias de las concentraciones de remoción de sulfuros entre las dos placas de estudio, y de esto modo poder confirmar cuál de las placas resultó mejor en el tratamiento de oxidación que tuvo una duración de 6 horas.

Como se indicó anteriormente las Hipótesis a probar son:

Hipótesis nula: Se analizó la concentración de sulfuros presentes, en los dos tamaños de orificios en el agua residual durante todo el tratamiento de oxidación de sulfuros.

- Todas las concentraciones de remoción son similares en los dos tamaños de orificios de salida del oxígeno en el tratamiento de oxidación.

Hipótesis alternativa: Se analizó simultáneamente la concentración sulfuros presentes, en los dos tamaños de orificios en el agua residual durante todo el tratamiento de oxidación de sulfuros.

- Al menos un tamaño de orificio tiene una mejor eficiencia de remoción en el tratamiento de oxidación de sulfuros.

Análisis ANOVA de un solo factor:

En la determinación del mejor tratamiento para la oxidación de sulfuros, fue necesario realizar un análisis ANOVA de los dos tamaños de las placas, y con ello poder determinar si existía o no una significancia entre los tamaños de orificios de las placas en los resultados de remoción de sulfuros.

En el análisis ANOVA, los resultados obtenidos que se muestran en las tablas 10 y 11, indican que el *valor p* (0.032) es menor que el valor de nivel de significancia para el análisis que fue de 0.05, por ende, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa, por lo tanto, la placa del difusor con el tamaño de orificio de 2mm fue la que resultó tener un mejor tratamiento.

Tabla 10.

Análisis ANOVA de un factor

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	1	464327	46327	4.91	0.032
Error	42	3973363	94604	-----	-----
Total	43	4437690	-----	-----	-----

Análisis de medias:

En el análisis de medias, se obtuvieron medias con valores significativamente diferentes, por lo que se corroboró que la placa con orificios de tamaño de 2 mm tuvo una mejor remoción.

Tabla 11.

Análisis de las medias de los dos tamaños de orificios

Factor	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
4mm	22	1100.9	378.4	(968.6, 1233.2)
2mm	22	136.4	214.5	(1174.0, 1438.7)

Además de ello, se realizó una prueba de Fisher, de la cual se obtuvo que la placa de orificios 2 mm tiene una diferencia significativa en comparación a la placa de orificios de 4 mm.

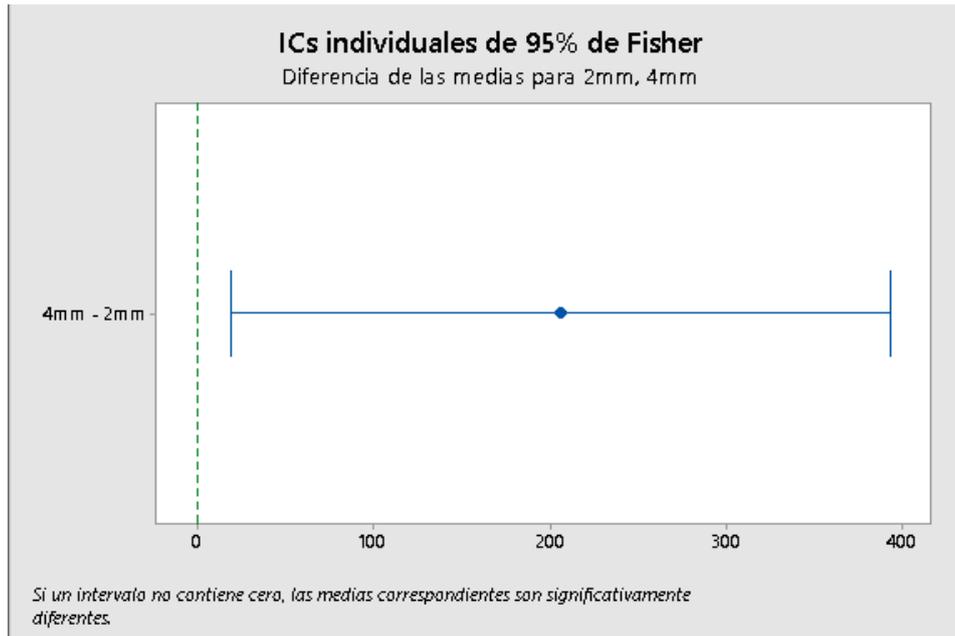


Figura 9. Gráfica de prueba de Fisher con un intervalo de confianza del 95%, en el cual se muestra como los dos tamaños de orificios son significativamente diferentes.

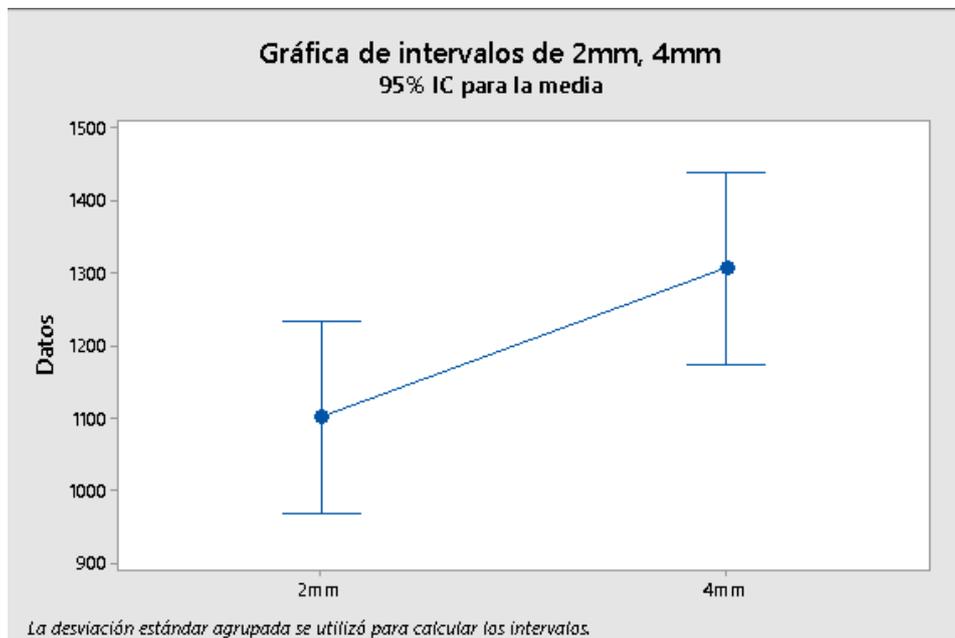


Figura 10. Gráfica de intervalos de las placas de tamaños de orificios de 2mm y 4mm, con 95% de intervalo de confianza para el análisis de las medias.

3.4 Resultados del estudio de la variable concentración de catalizador

Los resultados obtenidos del estudio de la segunda variable catalizador, en sus cuatro concentraciones, se muestran en las tablas 12, 13, 14 y 15.

a) Concentración 0.4 g/l de catalizador

En la tabla 12, se muestran los resultados obtenidos con la concentración de catalizador de 0.4 g/l. Con esta concentración se logró una remoción de sulfuros entre el 50% y 65% de la concentración inicial del agua de pelambre.

Tabla 12.

Resultados de oxidación con la concentración de catalizador de 0.4 g/l.

TÍTULACIÓN									
Repeticón	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ⁻² (mg/l)	Remoción (%)
1	Inicial	10	0.025	5.85	0.025	10	10	1660	0%
1	1	10	0.025	7.75	0.025	10	10	900	46%
1	1	10	0.025	7.85	0.025	10	10	860	48%
1	1	10	0.025	7.55	0.025	10	10	980	41%
1	2	10	0.025	8.55	0.025	10	10	580	65%
1	2	10	0.025	8.65	0.025	10	10	540	67%
1	2	10	0.025	8.75	0.025	10	10	500	70%
1	3	10	0.025	8.65	0.025	10	10	540	67%
1	3	10	0.025	8.75	0.025	10	10	500	70%
1	3	10	0.025	8.8	0.025	10	10	480	71%
1	4	10	0.025	8.8	0.025	10	10	480	71%
1	4	10	0.025	8.55	0.025	10	10	580	65%
1	4	10	0.025	8.6	0.025	10	10	560	66%
Repeticón	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ⁻² (mg/l)	Remoción (%)
2	Inicial	10	0.025	6.8	0.025	10	10	1280	0%
2	1	10	0.025	8.4	0.025	10	10	640	50%
2	1	10	0.025	8.7	0.025	10	10	520	59%
2	1	10	0.025	8.5	0.025	10	10	600	53%
2	2	10	0.025	8.9	0.025	10	10	440	66%

2	2	10	0.025	8.8	0.025	10	10	480	63%
2	2	10	0.025	8.6	0.025	10	10	560	56%
2	3	10	0.025	8.8	0.025	10	10	480	63%
2	3	10	0.025	8.8	0.025	10	10	480	63%
2	3	10	0.025	8.7	0.025	10	10	520	59%
2	4	10	0.025	8.6	0.025	10	10	560	56%
2	4	10	0.025	8.7	0.025	10	10	520	59%
2	4	10	0.025	8.6	0.025	10	10	560	56%

Nota: V1: ml de solución de yoduro de potasio (KI/I), C1: normalidad de la solución de KI/I, V2: ml de solución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, C2: normalidad de la solución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

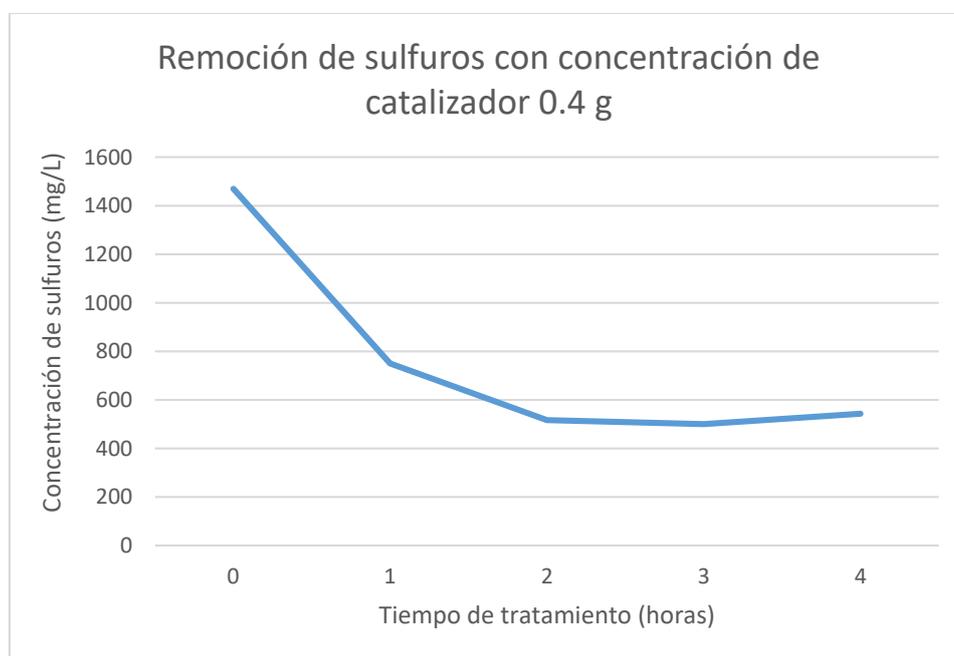


Figura 11. Gráfica de la remoción de sulfuros en relación al estudio de la variable catalizado, con la concentración de 0.4 g/l.

b) Concentración 1.5 g/l de catalizador

Los resultados obtenidos del tratamiento de oxidación con la concentración de catalizador 1.5 g/l. Este tratamiento alcanzo porcentajes de remoción entre el 70% y 80%, se muestran en la tabla 13.

Tabla 13.

Resultados de oxidación con la concentración de catalizador de 1.5 g/l.

TÍTULACIÓN									
Repetición	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ²⁻ (mg/l)	Remoción (%)
1	Inicial	10	0.025	6.5	0.025	10	10	1400	0%
1	1	10	0.025	8.9	0.025	10	10	440	69%
1	1	10	0.025	9.15	0.025	10	10	340	76%
1	1	10	0.025	9.05	0.025	10	10	380	73%
1	2	10	0.025	9.6	0.025	10	10	160	89%
1	2	10	0.025	9.65	0.025	10	10	140	90%
1	2	10	0.025	9.6	0.025	10	10	160	89%
1	3	10	0.025	9.5	0.025	10	10	200	86%
1	3	10	0.025	9.65	0.025	10	10	140	90%
1	3	10	0.025	9.6	0.025	10	10	160	89%
1	4	10	0.025	9.5	0.025	10	10	200	86%
1	4	10	0.025	9.7	0.025	10	10	120	91%
1	4	10	0.025	9.6	0.025	10	10	160	89%
Repetición	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ²⁻ (mg/l)	Remoción (%)
2	Inicial	10	0.025	6.2	0.025	10	10	1520	0%
2	1	10	0.025	9.15	0.025	10	10	340	78%
2	1	10	0.025	9	0.025	10	10	400	74%
2	1	10	0.025	9.1	0.025	10	10	360	76%
2	2	10	0.025	9.85	0.025	10	10	60	96%
2	2	10	0.025	9.65	0.025	10	10	140	91%
2	2	10	0.025	9.7	0.025	10	10	120	92%
2	3	10	0.025	9.6	0.025	10	10	160	89%
2	3	10	0.025	9.7	0.025	10	10	120	92%
2	3	10	0.025	9.65	0.025	10	10	140	91%
2	4	10	0.025	9.7	0.025	10	10	120	92%
2	4	10	0.025	9.6	0.025	10	10	160	89%
2	4	10	0.025	9.5	0.025	10	10	200	87%

Nota: V1: ml de solución de yoduro de potasio (KI/I), C1: normalidad de la solución de KI/I, V2: ml de solución Na₂S₂O₃, C2: normalidad de la solución Na₂S₂O₃.

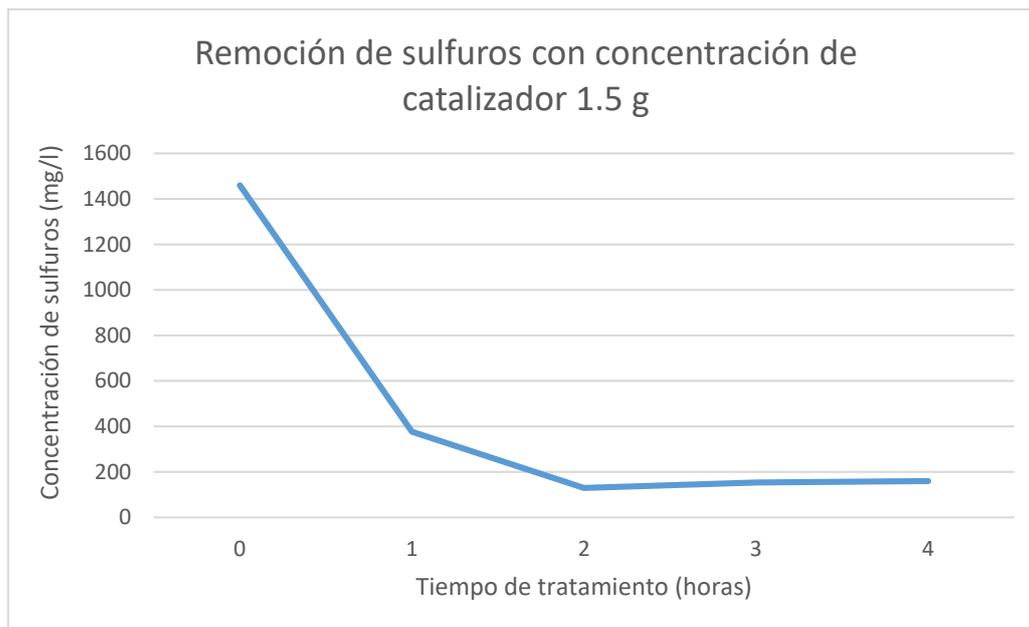


Figura 12. Gráfica de la remoción de sulfuros en relación al estudio de la variable catalizado, con la concentración de 1.5 g/l.

c) Concentración 3.0 g/l de catalizador

Los resultados obtenidos del tratamiento de oxidación con la concentración de catalizador 3.0 g/l. Se lograron porcentajes de remoción entre el 70% y 80%, se muestran en la tabla 14.

Tabla 14.

Resultados de oxidación con la concentración de catalizador de 3.0 g/l.

Repetición	Hora	TITULACIÓN				Factor dilución	ml muestra	S ² (mg/l)	Remoción (%)
		V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)				
1	Inicial	10	0.025	5.85	0.025	10	10	1660	0%
1	1	10	0.025	8.5	0.025	10	10	600	64%
1	1	10	0.025	8.4	0.025	10	10	640	61%
1	1	10	0.025	8.2	0.025	10	10	720	57%
1	2	10	0.025	9.3	0.025	10	10	280	83%
1	2	10	0.025	9	0.025	10	10	400	76%
1	2	10	0.025	9.2	0.025	10	10	320	81%
1	3	10	0.025	9.2	0.025	10	10	320	81%

1	3	10	0.025	9.4	0.025	10	10	240	86%
1	3	10	0.025	9.1	0.025	10	10	360	78%
1	4	10	0.025	8.9	0.025	10	10	440	73%
1	4	10	0.025	9.1	0.025	10	10	360	78%
1	4	10	0.025	9.2	0.025	10	10	320	81%
Repetición	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ⁻² (mg/l)	Remoción (%)
2	Inicial	10	0.025	6.3	0.025	10	10	1480	0%
2	1	10	0.025	8.25	0.025	10	10	700	53%
2	1	10	0.025	8.4	0.025	10	10	640	57%
2	1	10	0.025	8.3	0.025	10	10	680	54%
2	2	10	0.025	9	0.025	10	10	400	73%
2	2	10	0.025	9.05	0.025	10	10	380	74%
2	2	10	0.025	9	0.025	10	10	400	73%
2	3	10	0.025	9.8	0.025	10	10	80	95%
2	3	10	0.025	10.05	0.025	10	10	-20	101%
2	3	10	0.025	9.9	0.025	10	10	40	97%
2	4	10	0.025	9.8	0.025	10	10	80	95%
2	4	10	0.025	9.6	0.025	10	10	160	89%
2	4	10	0.025	9.9	0.025	10	10	40	97%

Nota: V1: ml de solución de yoduro de potasio (KI/I), C1: normalidad de la solución de KI/I, V2: ml de solución Na₂S₂O₃, C2: normalidad de la solución Na₂S₂O₃.

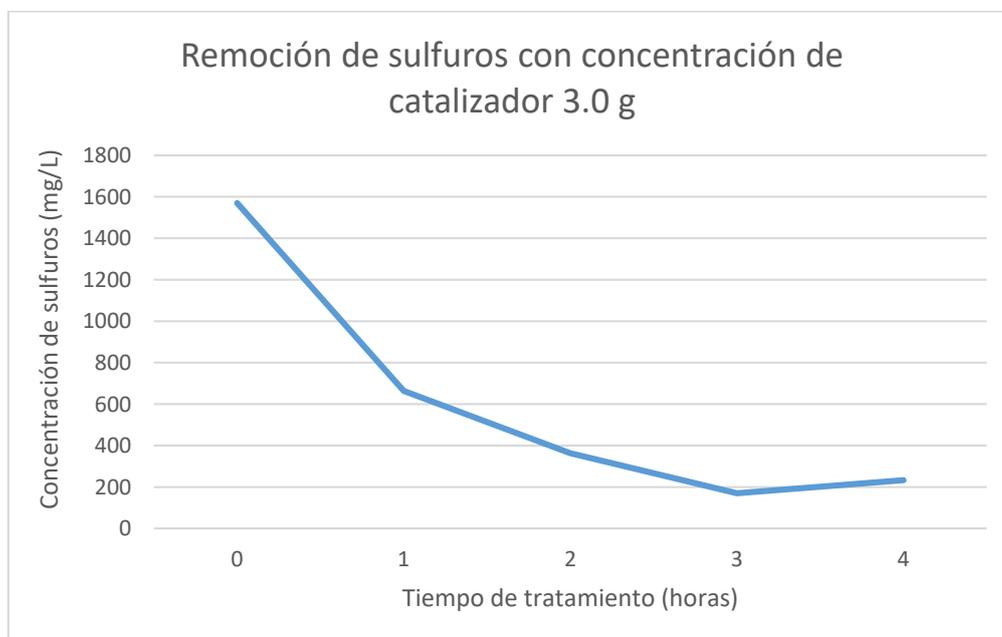


Figura 13. Gráfica de la remoción de sulfuros en relación al estudio de la variable catalizado, con la concentración de 3.0 g/l.

d) Concentración 4.0 g/l de catalizador

Los resultados obtenidos del tratamiento de oxidación con la concentración de catalizador 4.0 g/l. Se lograron porcentajes de remoción entre el 70% y 80%, se muestran en la tabla 15.

Tabla 15.

Resultados de oxidación con la concentración de catalizador de 4.0 g/l.

TÍTULACIÓN									
Repetición	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ⁻² (mg/l)	Remoción (%)
1	Inicial	10	0.025	6.7	0.025	10	10	1320	0%
1	1	10	0.025	9.05	0.025	10	10	380	71%
1	1	10	0.025	9.25	0.025	10	10	300	77%
1	1	10	0.025	8.95	0.025	10	10	420	68%
1	2	10	0.025	9.1	0.025	10	10	360	73%
1	2	10	0.025	9.15	0.025	10	10	340	74%
1	2	10	0.025	9	0.025	10	10	400	70%
1	3	10	0.025	9.35	0.025	10	10	260	80%
1	3	10	0.025	9.15	0.025	10	10	340	74%
1	3	10	0.025	9.2	0.025	10	10	320	76%
1	4	10	0.025	9.3	0.025	10	10	280	79%
1	4	10	0.025	10.05	0.025	10	10	-20	102%
1	4	10	0.025	9.6	0.025	10	10	160	88%
Repetición	Hora	V1 (ml)	C1 (N)	V2 (ml)	C2 (N)	Factor dilución	ml muestra	S ⁻² (mg/l)	Remoción (%)
2	Inicial	10	0.025	5.85	0.025	10	10	1660	0%
2	1	10	0.025	9.34	0.025	10	10	264	84%
2	1	10	0.025	9.51	0.025	10	10	196	88%
2	1	10	0.025	9.4	0.025	10	10	240	86%
2	2	10	0.025	9.35	0.025	10	10	260	84%
2	2	10	0.025	9.5	0.025	10	10	200	88%
2	2	10	0.025	9.45	0.025	10	10	220	87%
2	3	10	0.025	9.25	0.025	10	10	300	82%
2	3	10	0.025	9.65	0.025	10	10	140	92%
2	3	10	0.025	9.5	0.025	10	10	200	88%
2	4	10	0.025	9.75	0.025	10	10	100	94%
2	4	10	0.025	10.1	0.025	10	10	-40	102%
2	4	10	0.025	9.9	0.025	10	10	40	98%

Nota: V1: ml de solución de yoduro de potasio (KI/l), C1: normalidad de la solución de KI/l, V2: ml de solución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, C2: normalidad de la solución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

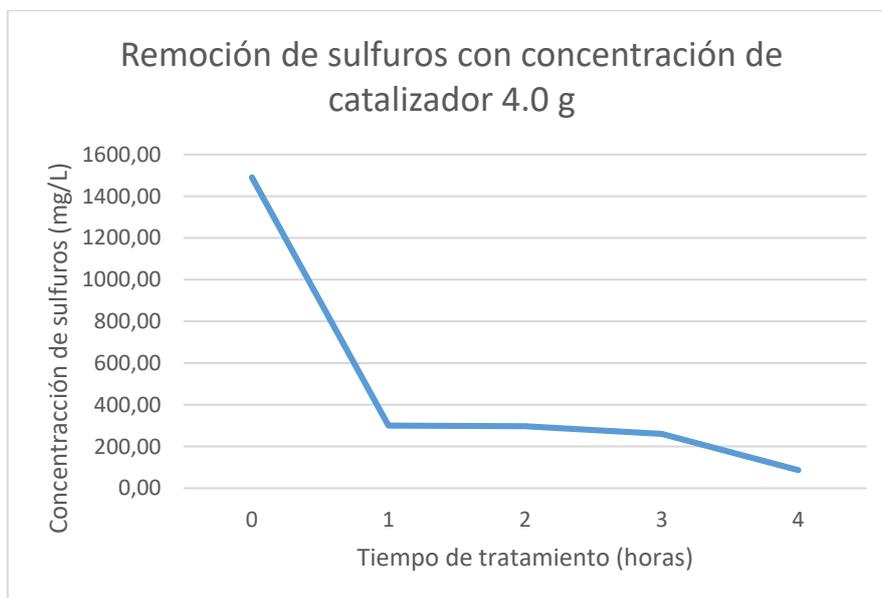


Figura 14. Gráfica de la remoción de sulfuros en relación al estudio de la variable catalizado, con la concentración de 4.0 g/l.

Comparando los resultados de los ensayos, se determinó que a partir de la concentración de 1.5 mg/l de catalizador los resultados de remoción de sulfuros son estadísticamente similares en sus medias; concluyendo que cualquiera de las concentraciones de catalizador, sea 1.5 mg/L, 3.0 mg/l o 4.0 mg/l de MnSO_4 , tuvieron una remoción efectiva de sulfuros, alcanzando valores entre el 75% y 90%, como se puede observar en la figura 15.

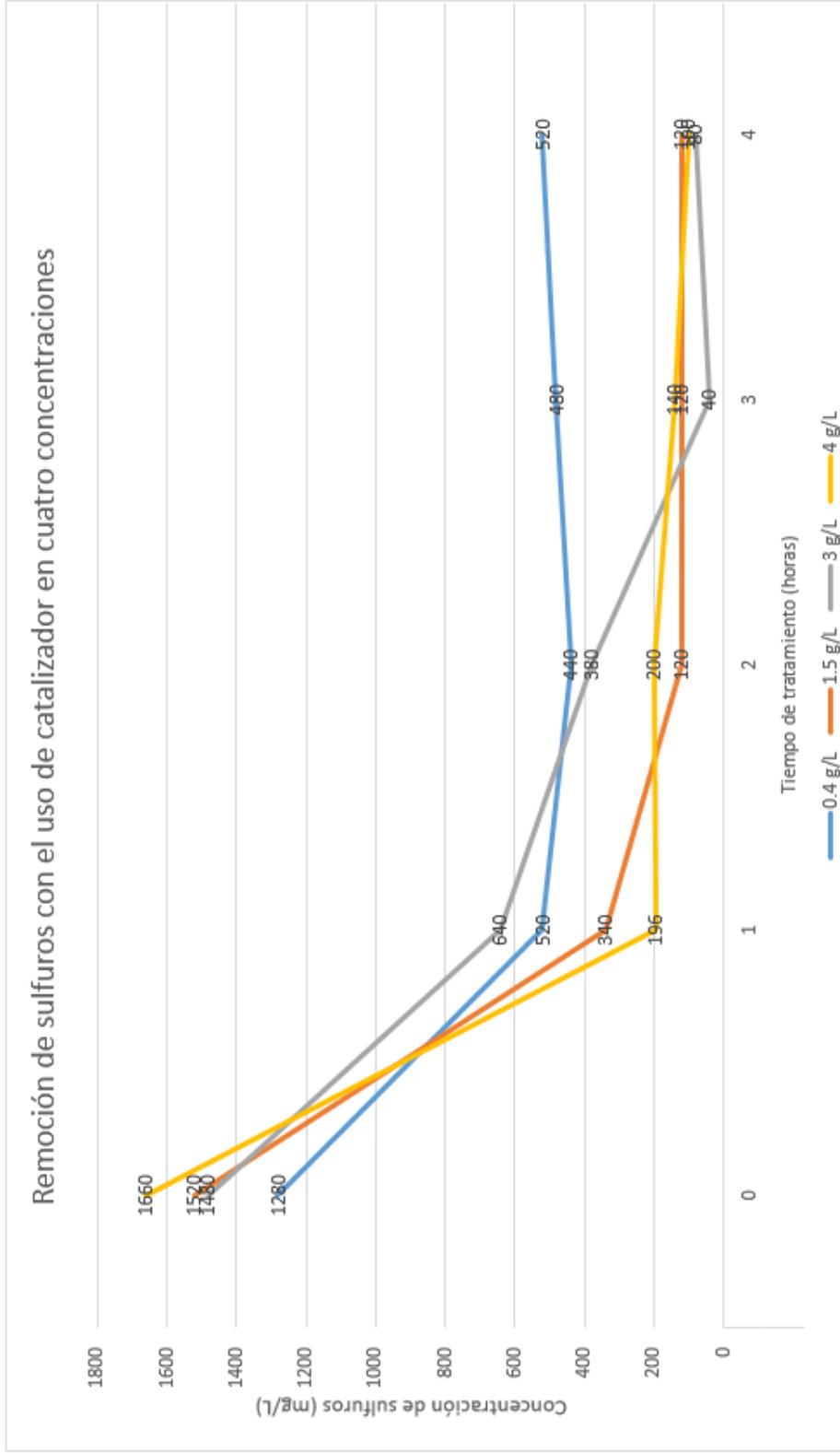


Figura 15: Gráfica de la remoción de sulfuros en relación al estudio de la segunda variable del uso de un catalizador, se comparará los resultados de remoción de las cuatro concentraciones de catalizador.

3.5 Análisis estadístico de la variable catalizador

En la determinación de la mejor concentración de catalizador para una remoción más eficiente de sulfuros en aguas de pelambre se realizó una prueba de ANOVA de un solo factor, con el fin de comparar las medias de las concentraciones de remoción de sulfuros entre las cuatro concentraciones de catalizador y de este modo definir la mejor concentración de catalizador en el tratamiento de oxidación que tuvo una duración de 4 horas.

Como se indicó anteriormente las Hipótesis a probar son:

Hipótesis nula: Se analizó la concentración de sulfuros presentes en los ensayos de las cuatro concentraciones de catalizador del agua residual durante todo el tratamiento de oxidación de sulfuros.

- Todas las concentraciones de remoción de sulfuros son similares en las cuatro concentraciones de catalizador en el tratamiento de oxidación.

Hipótesis alternativa: Se analizó la concentración de sulfuros presentes en los ensayos de las cuatro concentraciones de catalizador del agua residual durante todo el tratamiento de oxidación de sulfuros.

- Al menos una concentración de catalizador tiene una mejor eficiencia de remoción en el tratamiento de oxidación de sulfuros.

Análisis ANOVA de un solo factor:

En la determinación de la mejor concentración de catalizador para un tratamiento más eficiente en la oxidación de sulfuros, fue necesario realizar un análisis ANOVA de las cuatro concentraciones de catalizador utilizadas en los ensayos, determinando si existía o no una significancia entre las concentraciones de catalizador en los resultados de remoción de sulfuros.

En el análisis ANOVA, los resultados obtenidos que se muestran en las tablas 16 y 17, mostraron que el *valor p* (0.0001) es menor que el valor de nivel de

significancia para el análisis que fue de 0.05, por ende, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa; por lo tanto, las concentraciones de catalizador 1.5 mg/l, 3.0 mg/l y 4.0 mg/l fueron las que resultaron tener un mejor tratamiento, ya que todas ellas obtuvieron resultados similares, de acuerdo con el análisis estadístico.

Tabla 16.

Análisis ANOVA de un factor de la variable catalizador

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	3	859822	286607	25.63	0.0001
Error	32	357867	11183	-----	-----
Total	35	1217689	-----	-----	-----

Análisis de medias:

Para el análisis de medias se realizó una prueba de Fisher, obteniendo medias con valor significamente diferentes, por lo que se corroboró que las concentraciones de catalizador 1.5 mg/l, 3.0 mg/l y 4.0 mg/l fueron las que tuvieron una mejor remoción de sulfuros en el tratamiento de oxidación.

Tabla 17.

Análisis de las medias de las concentraciones de catalizador

Factor	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
0.4	9	511.1	43.7	(439.3, 582.9)
1.5	9	135.6	38.4	(63.8, 207.4)
3.0	9	173.3	171.3	(101.5, 245.1)
4.0	9	157.8	108.8)86.0, 229.6)

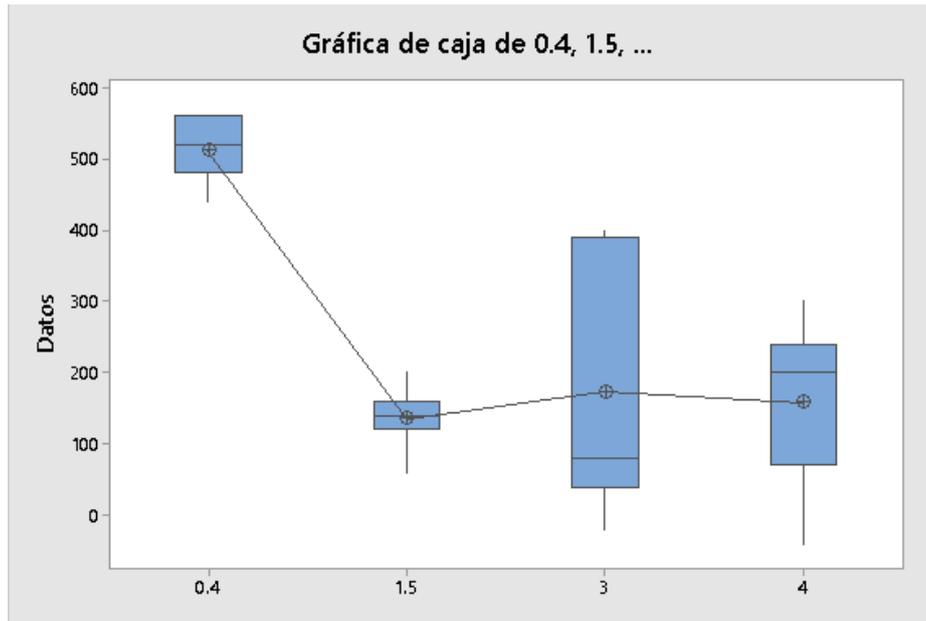


Figura 16. Gráfica de caja de medias de las cuatro concentraciones de catalizador, con 95% de intervalo de confianza para el análisis de las medias.

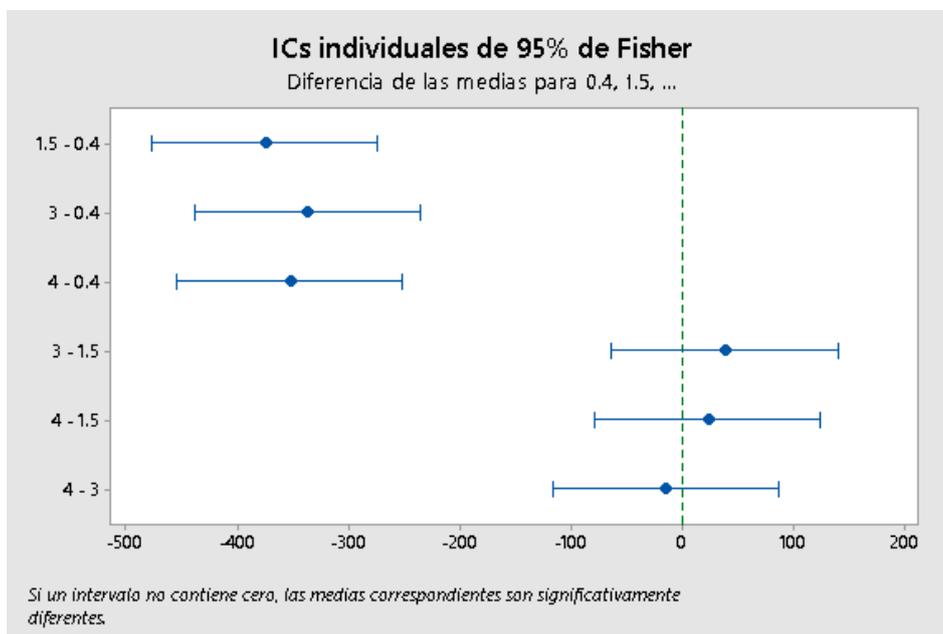


Figura 17. Gráfica de la prueba de Fisher con un intervalo de confianza del 95%, en el cual se muestran la similitud de las medias de las concentraciones de catalizador de 1.5 mg/l, 3.0 mg/l y 4.0 mg/l.

3.6 Discusión

El agua de pelambre obtenida de la "Tenería Inca", resulto tener una concentración inicial de sulfuros entre 1400 mg/l y 1600 mg/l, lo que concuerda con los estudios realizados en aguas de pelambre por Zárata, Rojas, Porst. (1993), en donde obtienen concentraciones de sulfuros en aguas de pelambre previo al tratamiento de 1200 mg/l a 3000 mg/l.

De acuerdo con el estudio de Gilberto Salas (2005), es necesario mantener una correcta oxigenación en el agua a ser tratada, para ello se requiere que el oxígeno que se consume sea reemplazado y la concentración se mantenga estable. Entonces, se deben crear burbujas pequeñas para aumentar la superficie de contacto, así como el tiempo debe ser el suficiente para poder tener una mayor velocidad de disolución del oxígeno. Sobre esta base, se determinó en el estudio de la primera variable, que el tamaño de orificio de 2 mm resulto tener una mayor remoción de sulfuros, debido a que existe más superficie de contacto con las burbujas que se formaron, al contrario del tamaño de orificio de 4 mm las que al tener el doble de tamaño no resultó eficiente para el tratamiento de sulfuros en aguas de pelambre por no lograr mantener una óptima transferencia de oxígeno al agua tratada.

En el análisis de la segunda variable del catalizador en sus cuatro concentraciones, se comparó con el estudio de Cantera y Fracassi (1983), en este estudio se afirmó como la quimisorción de la fase de reacción del catalizador en el tratamiento ayuda a que exista una mayor velocidad de reacción para la oxidación de sulfuros. Por otro lado, en el presente trabajo se obtuvieron resultados muy similares en las concentraciones de catalizador iguales a: 1.5 mg/l, 3.0 mg/l y 4.0 mg/l de MnSO_4 , por ello se determinó que cualquiera de ellas dio resultados muy eficientes en cuanto a la remoción de sulfuros en un mismo tiempo de tratamiento, determinando la concentración de 1.5 mg/l la mejor para el tratamiento de oxidación catalítica de sulfuros. Mientras que en el estudio de Salas (2005), se obtuvieron resultados de remoción de sulfuros en un tiempo de

más prolongado, pero con remociones similares como se muestran en la *figura 18*.

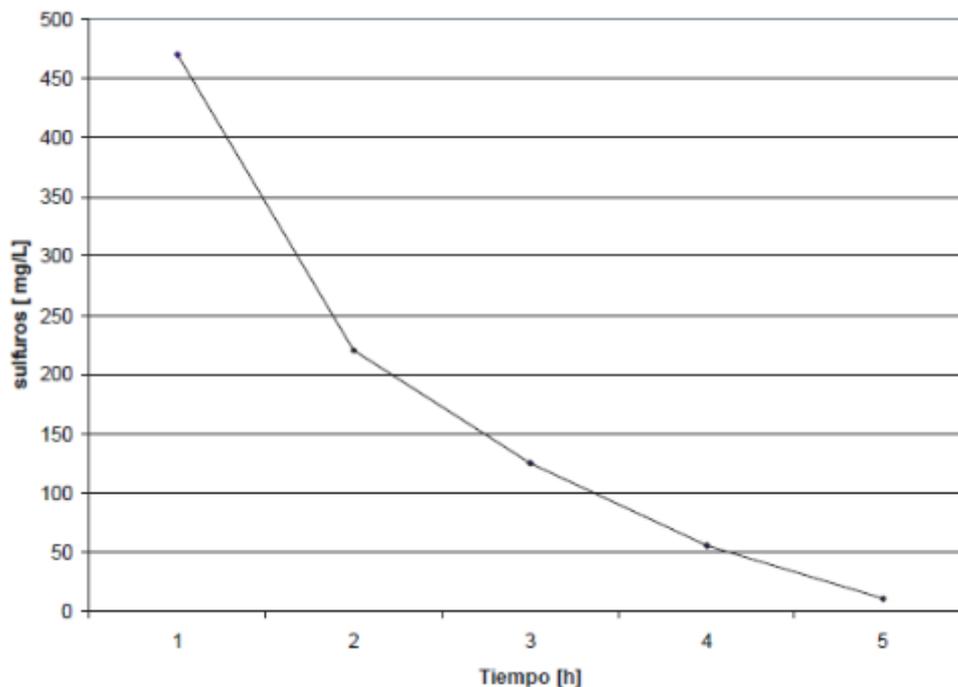


Figura 18: Remoción de sulfuros según el estudio.

Tomado de Salas, 2005.

Por otro lado, al comparar los resultados de remoción de sulfuros luego del tratamiento de oxidación catalítica con los valores establecidos en la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua (Anexo I del AM 097-A), se determinó que las concentraciones de sulfuros en el agua residual ya tratada sobrepasan los límites establecidos en la normativa ecuatoriana como se muestra en la figura 17, ya que el valor límite de descarga al sistema de alcantarillado público que es de 1 mg/l (Tabla 8), mientras que el límite de descarga a un cuerpo de agua dulce es de 0.5 mg/l (Tabla 9).

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

Se determinó que el tamaño de orificio más pequeño para la difusión de oxígeno, que fue el de 2 mm, resultó tener una mayor remoción de sulfuros que el tamaño de orificio de 4 mm, removiendo hasta un 60% de sulfuros de la concentración inicial. De esta manera, el estudio comprueba que un menor tamaño de orificio mejora el área de contacto gas líquido.

En las pruebas del estudio de la variable catalizador, se determinó que la concentración de 1.5 mg/l fue la mejor para la remoción de sulfuros en el tratamiento de oxidación catalítica, ya que se llega a remover aproximadamente un 80% de los sulfuros iniciales, en un tiempo de 2 horas; toda vez que a partir de la tercera hora la concentración de sulfuros se mantuvo en valores constantes hasta finalizar el tratamiento, que tuvo una duración total de 4 horas.

El uso de catalizador logra incrementar la remoción de sulfuros en un 75% a 90%, en un tiempo de 2 horas de tratamiento, bajando el tiempo de proceso y optimizando el proceso de oxidación de sulfuros.

Luego de finalizar el tratamiento de oxidación en el agua de pelambre, la concentración de sulfuros sobrepasó los valores límites de la Norma Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua (Anexo I, AM097-A), pero teniendo en cuenta que en la descarga de las aguas residuales de las curtiembres, específicamente del caso de estudio de la "Tenería Inca", los efluentes del proceso de pelambre se mezclan con los efluentes totales, la concentración de sulfuros pueden descender más del valor obtenido, pudiendo llegar a valores cercanos a la norma.

4.2 Recomendaciones

Se recomienda realizar otros estudios adicionales, en los cuales se puedan realizar ensayos de oxidación catalítica, pero con un distinto catalizador y a distintas concentraciones, con el fin de determinar si favorece en la eficiencia de la oxidación de sulfuros.

Se recomienda realizar pruebas de tratamiento primarios alternos previas al tamizado, como por ejemplo coagulación, floculación para disminuir la presencia de sólidos suspendidos en el agua de pelambre y, con ello determinar si el tratamiento de oxidación puede ser más eficiente en la remoción de sulfuros.

Tomar en cuenta procesos alternativos de generación de burbujas como por ejemplo aire disuelto a presión para que sea más efectiva la transferencia de oxígeno.

REFERENCIAS

- Abramovich, B. Gilli, M. Eliggi, M. Zerbato, M. (s.f). Técnicas analíticas de sólidos. Recuperado el 17 de mayo del 2018 de: <https://bit.ly/2KBbtlx>
- Axiquim. (s.f). Hoja de Datos de Seguridad de Productos. Recuperado el 9 de mayo de 2018 de: http://www.asiquim.com/nwebq/download/HDS/Acido_sulfhidrico.pdf.
- BRB. (2011). BRB Snapsil FD Series Silicone antifoam emulsion. BRB Silicones Additives Chemicals Lubricants.
- Canteras, C. Angelinetti, A. Michelón, L. (s.f). Efluentes de Curtiembre.II Reutilización de licores de pelambre. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS).
- Canteras, C. Fracassi, R. (1982). Experiencias realizadas con soluciones de sulfuro de sodio puro. Congreso Latinoamericano de Técnicos y Químicos de la Industria del Cuero.
- Agudelo, S. Gutiérrez, P. (2007). Ahorro del Agua y materia Prima en los Procesos de Pelambre y Curtido del Cuero Mediante Precipitación y Recirculación de aguas. Universidad Pontificia Bolivia, Colombia Ingeniería química, Grupo de Investigaciones Ambientales.
- Canteras, C. Fracassi, R. Greco, C. (1983). Experiencias realizadas con líquidos residuales del pelambre. Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Técnicos y Químicos del Cuero.
- Chávez, A. (2010). descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, 9(17), 44.
- Comisión Nacional del Medio Ambiente CONAMA, Santiago Chile. (1999). GUIA PARA EL CONTROL Y PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL. Recuperado el 26 de abril de 2018 de <https://goo.gl/4sDb9L>.
- Cuero Net. (s.f). Comunidad de la industria del cuero. Recuperado el 11 de mayo del 2018 de: http://www.biblioteca.org.ar/libros/cueros/pielcruda_introd.htm

- Frendrup, W. (2000). Hair-Save unhairing methods in leather processing. Recuperado el 19 de abril de 2018 de <https://goo.gl/e9oQvx>
- GreenPeace. (2013). Cueros tóxicos II. Recuperado el 7 de mayo del 2018 de: <https://bit.ly/2JVFrjU>.
- Guzmán, K. Lújan, M. (2010). Reducción de emisiones de la etapa de pelambre en el proceso de curtido de pieles. Departamento de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad Católica Boliviana San Pablo.
- Hoinacki, N. Gutheil. E. (1978). Peles e Couros. Brasilia: Fundación de ciencia y tecnología y del centro tecnológico del cuero, calzado y conexo.
- Ministerio del Ambiente (MAE). (s.f.). la industria de los cueros (a base de sales de cromo, con agentes vegetales) Recuperado el 27 de abril de 2018 de <https://goo.gl/54xun7>
- Moreta, M. (2015) Cuero Ecuatoriano de Exportación. Revista Lideres Ecuador.
- Muñoz, M. Hidalgo, D. (2012). Reciclaje de los efluentes de pelambre y curtido. Recuperado el 14 de mayo de 2018 de: <https://bit.ly/2MBTZqY>
- Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua. (2015). Quito: Corporación de Estudios y Publicaciones.
- Oleas, J. (2011). Ropa de vestir de cuero para exportación. Centro Investigaciones Económicas y de la Micro, Pequeña y Mediana Empresa. FLACSO ECUADOR
- Raisman, J., Gonzales, A. (2002). El Proceso de Curtido. Recuperado el 25 de abril del 2018 de <https://goo.gl/H9LPVz>
- Rondal, J. (2018). Elaboración de un modelo de difusor de aire para tratamiento de aguas. Recuperado el 25 de mayo de 2018 de: <https://bit.ly/2HrTWtG>.
- Salas, G. (2005). Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento del agua residual de una curtiembre, Revista Peruana de Química e Ingeniería Química, 8 (1), 49-53.
- Salinas, V. (2014). Análisis comparativo sobre el método de producción del cuero entre las provincias de Tungurahua y Azuay. Facultad de Diseño. Universidad del Azuay.

Zárata. Rojas. Porst. (1993). GUIA TECNICA PARA LA MINIMIZACION DE RESIDUOS ENCURTIEMBRES. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS).

ANEXOS

Anexo 1. Resultados del laboratorio Senerin de las muestras de agua de pelambre de la “Tenería Inca”.

	INFORME DE RESULTADOS DE MEDICIÓN	IR: AG 139/2018		
		FMC 2203	Pag 1 de 2	Edición 3

1. DATOS DE LA EMPRESA

Nombre de la Empresa: CUERTIEMBRE **Procedimiento de muestreo:** No indica
Actividad productiva : CUERTIEMBRE
Dirección: AMBATO **Fecha de toma de muestra:** 2018-03-12
Teléfono: 2021234 **Lugar de la toma de muestra:** No indica
Responsable: Nicole Morales **Fecha de Recepción:** 2018-03-12
Fecha de Emisión: 2018-03-19 **Fecha de Análisis:** 12/03/2018 al 19/03/2018
Recepcionado por: DANIEL SOLIS
Analizado por: DANIEL SOLIS
Matriz: Agua residual tratada

2. RESULTADOS

INFORMACIÓN DEL CLIENTE	CÓDIGO	ENSAYO	MÉTODOS	UNIDADES	RESULTADO	RESULTADO + Incert.	LÍMITE MÁXIMO NORMAS
CURTIEMBRE AMBATO MUESTRA NO CERNIDA	AG1801139	¹ DQO	PRAG0602 / SM 5026 D	mg/L	21430	23894	350
		¹ DBO	PRAG0609 / SM 2524	mg/L	9500	10773	170
		¹ SULFUROS	PRAG0614 / SM 4930 D ¹ D	mg/L	4,33	5,01	1,0

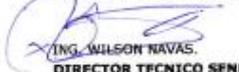
NOTAS IMPORTANTES:

El cliente realizó la toma de muestra.
 Los parámetros analizados se solicitaron por el cliente.
 Las condiciones ambientales no interfieren en los resultados de los análisis realizados.
 @ "Las tablas marcadas con (@) están fuera del alcance de acreditación del SAE"
 * Los ensayos marcados con (*) NO están incluidos en el alcance de la acreditación del SAE
 Los resultados de los análisis corresponden únicamente a las muestras detalladas y codificadas en el presente informe.
 (1) Ensayo fuera del rango acreditado
 Los resultados de los ensayos no pueden ser reproducidos total o parcialmente a menos que tenga una autorización del Laboratorio

INCERTIDUMBRE METODOS

Parámetro	Rango	Incertidumbre
DQO	50-500	+ 11,5%
DBO	5-500	+ 13,4%
SULFUROS	0,05-1	+ 15,7%

Responsable del Informe:


ING. WILSON NAVAS,
DIRECTOR TÉCNICO SENERIN CIA LTDA

Resultado de la muestra no cernida

1. DATOS DE LA EMPRESA

Nombre de la Empresa:	CUERTIEMBRE	Procedimiento de muestreo:	No indica
Actividad productiva :	CUERTIEMBRE		
Dirección:	AMBATO	Fecha de toma de muestra:	2018-03-12
Teléfono:	2021234	Lugar de la toma de muestra:	No indica
Responsable:	Nicole Morales	Fecha de Recepción:	2018-03-12
Fecha de Emisión:	2018-03-19	Fecha de Análisis:	12/03/2018 al 19/03/2018
Recepcionado por:	DANIEL SOLES		
Analizado por:	DANIEL SOLES		
Matriz:	Agua residual tratada		

2. RESULTADOS

INFORMACIÓN DEL CLIENTE	CÓDIGO	ENSAYO	METODOS	UNIDADES	RESULTADO	RESULTADO + Incert.	LÍMITE MÁXIMO NORMA®
CUERTIEMBRE AMBATO MUESTRA CERNIDA	AG1801149	¹ DQO	PDG2002 / SM 5220 D	mg/L	21000	23415	350
		¹ DBO	PEAGEN09 / SM 2250	mg/L	9000	10206	170
		¹ SULFUROS	PEAGEN04 / SM 0500 87 C	mg/L	5,66	6,55	1,0

NOTAS IMPORTANTES:

El cliente realizó la toma de muestra

Los parámetros analizados se solicitaron por el cliente.

Las condiciones ambientales no interfieren en los resultados de los análisis realizados.

® "Las tablas marcadas con (®) están fuera del alcance de acreditación del SAE"

* Los ensayos marcados con (*) NO están incluidos en el alcance de la acreditación del SAE

Los resultados de los análisis corresponden únicamente a las muestras detalladas y codificadas en el presente informe.

(1) Ensayo fuera del rango acreditado

Los resultados de los ensayos no pueden ser reproducidos total o parcialmente a menos que tenga una autorización del Laboratorio

INCERTIDUMBRE METODOS

Parámetro	Rango	Incertidumbre
DQO	50-500	± 11,5%
DBO	5-500	± 12,4%
SULFUROS	0,05-1	± 15,7%

Responsable del Informe:



ING. WILSON NAVAS.

DIRECTOR TECNICO SENERIN CIA LTDA

Resultados de la muestra cernida

Anexo 2. Ficha de seguridad del antiespumante utilizado en el tratamiento de oxidación.

Silicones
Additives
Chemicals
Lubricants





Antifoam Food - FD 10, 20, 30, 45

BRB Snapsil FD Series

Silicone antifoam emulsion

Issue date: August 31, 2011

Description

BRB Snapsil FD Series is a range of food grade, silicone based antifoam emulsions. The active content ranges from 15 to 45%.

Application

BRB Snapsil FD Series are highly effective, water soluble silicone based antifoam emulsions which have been developed specifically for food processing applications such as:

- Fermentation (beer, bacterial)
- Poultry (egg washing)
- Fruits and vegetables (raw fruits & vegetables, wax coating, potato processing)
- Slaughterhouses (entry of proteins / blood into sewage work)
- Beverages
- Dairy products
- Brine
- Sugars, jams, syrups

Features

- Outstanding reliability and versatility.
- Suitable for products with high salinity.
- Available in easy-to-use emulsion form.
- Good high temperature performance.

Benefits

- Acceptable under official UK and US food regulations.
- Outstanding reliability and versatility.
- Highly effective enabling attainment of foam control with minimal addition of non-nutrient additives.

Typical Data

Parameter	Unit	Value		
Appearance		liquid		
Specific gravity by 25°C		1.0		
Colour		white		
pH		6.0 - 7.0		
Recommended dilutant		Soft or deionised water		
			BRB Snapsil	
			FD 10	FD 20
Active content	%	15	30	45

BRB Snapsil FD Series contain the following E numbers:

- E 218
- E 415
- E 431
- E 491
- E 551
- E 900

How to Use

The antifoam disperses easily in both hot and cold aqueous systems, requiring only mild agitation to disperse it completely in the foaming system. For maximum efficiency and economy, however, we recommend the antifoam be prediluted with water before use, in the ratio of one volume of BRB Snapsil FD Series to four volumes of cool soft or deionised water, the water being added slowly to the antifoam with continual low shear agitation. The diluted antifoam should be used with twelve hours of dilution for best results. The quantity of BRB Snapsil FD Series required to control foaming can only be found by experiment. In general, between 0.01 and 0.5 g/l of as supplied antifoam is all that is required. Apart from storing the emulsion under reasonably cool conditions, no special storage precautions need to be taken.

A Product Safety Data Sheet should be obtained from your BRB office prior to use.

ATTENTION: Before handling, read product information, Product Safety Data Sheets and container labels for safe use, and any physical and/or health hazard information.

BRB International BV, PO Box 3552, NL-6017 ZH Thorn, Office: Brankamp 12, NL-6014 CB Ittervoort, The Netherlands
T +31 (0)475 56 03 00, F +31 (0)475 56 61 44, info@brbiv.com www.brb-international.com

Warranty: The information given in this product data sheet are believed to be fully accurate. However, BRB International BV shall not be liable for its content and make no warranty with respect thereto. For additional information we request you to contact BRB International BV or visit our website: www.brb-international.com

Anexo 3. Interior de la columna utilizada en el tratamiento de oxidación del presente trabajo.



Difusor que colocado en el interior de la columna para el tratamiento de oxidación.



Interior de la columna, parte superior por donde ingresaba la fuente aire para el tratamiento de oxidación.

Anexo 4. Captación de muestra para el tratamiento de oxidación de sulfuros en los efluentes de pelambre.





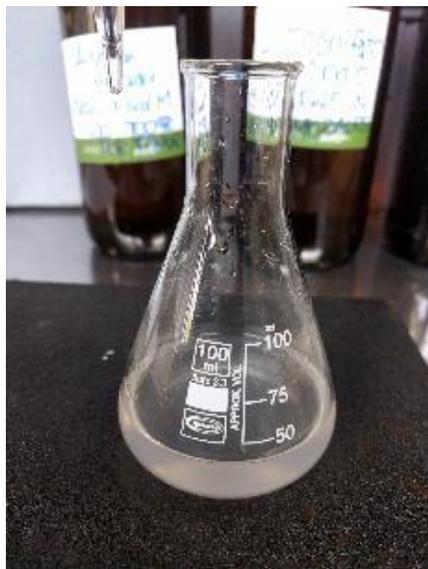
Efluentes del proceso de pelambre en la "Tenería Inca", Ambato.

Anexo 5. Resultados del estudio de la segunfa variable en agua de pelambre.

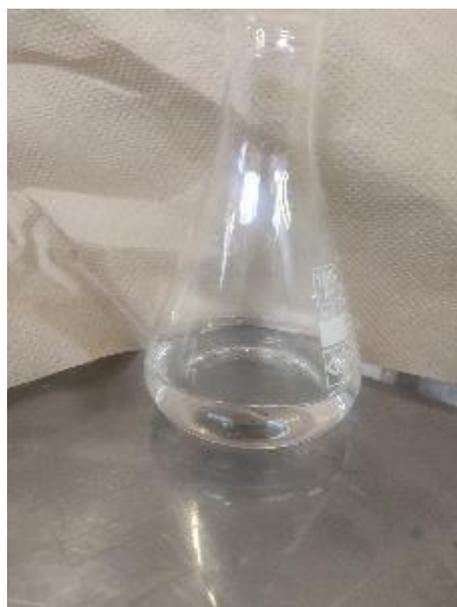
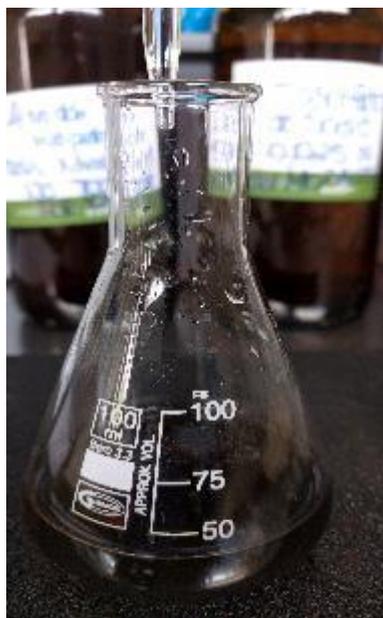


Muestras tomadas en el transcurso de las horas de tratamiento con el catalizador sulfato de manganeso.

Anexo 6. Análisis de iodimetría en el agua de pelambre



Transición del cambio de color en el agua de pelambre luego de adicionar ácido clorhídrico, yodo yoduro y tiosulfato de sodio.



A continuación se agrego el indicador almidón y nuevamente el tiosulfato de sodio.

Anexo 7. Generación de espuma en el tratamiento de oxidación de sulfuros dentro de la columna.



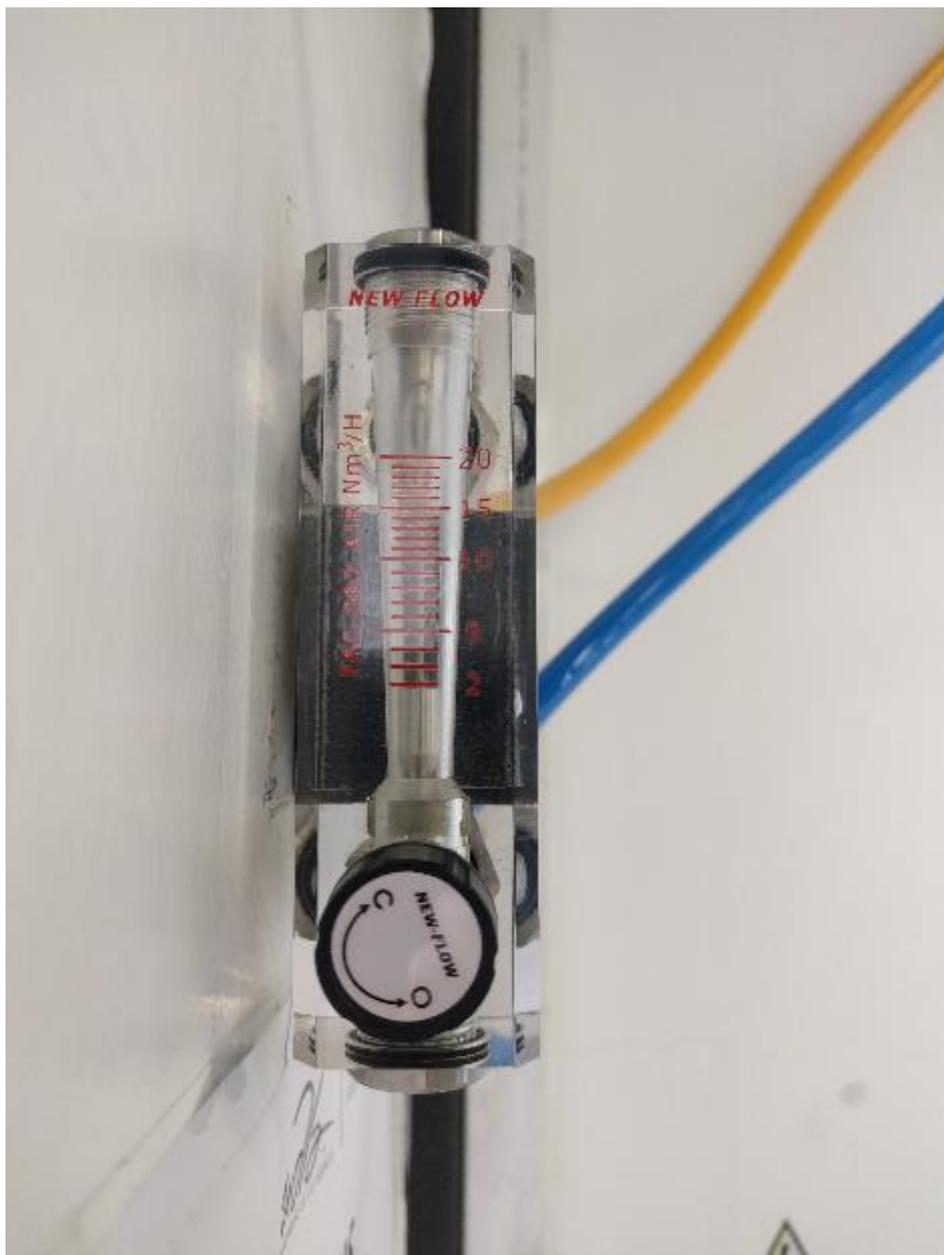
Generación de espuma antes de colocar el antiespumante en base silicona.



Baja generación de espuma luego de colocar antiespumante.

Anexo 8. Flujmetro, utilizado para controlar el caudal de aire usado en el tratamiento de oxidación





Flujometro regulador del caudal de aire para ingresar en la columna de oxidación.

