



FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS AGROPECUARIAS

DISEÑO DE UN FILTRO EN BASE AL REBAJADO DEL WETBLUE (CUERO CURTIDO) PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES PROVENIENTES DE LOS EFLUENTES DE LA CURTIEMBRE CETICUERO

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

Profesor Guía

Ing. Química Cristina Elizabeth Almeida Naranjo

Autor

Andrés Gerardo Ramos Bonilla

Año

2015

DECLARACIÓN DEL PROFESOR GUÍA

“Declaro haber dirigido este trabajo a través de reuniones periódicas con el estudiante, 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”.

Cristina Elizabeth Almeida Naranjo

Ingeniera Química

CI: 172023155-2

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”.

Andrés Gerardo Ramos Bonilla

CI: 180289164-6

AGRADECIMIENTOS

A mi parentela que me parió latinoamericano, a Julio mi buen amigo, a Cristina mi tutora, a los libros mis inspiradores, a las TIC's, a las féminas néctar calmante de mis pasiones, a la historia que la hacen los pueblos, a la imaginación precursora de grandes inventos y a la vida que me dio dos luceros visionarios.

DEDICATORIA

A mi patria, a esa esencia cósmica, a los mártires, a los redentores, a los emprendedores, a mis ancestros, a Voltaire, a Descartes, a Allende, a Galileo, a Thales, a Buda, a Jesús, a Krishna, a Kant, a Bhrama y a todos los demás locos apasionados.

RESUMEN

El presente trabajo centra su estudio en el uso de viruta de cromo, el cual es un desecho sólido generado en la curtiembre, para remover contaminantes tales como cromo total, color real, sólidos sedimentables, aceites y grasas; para las aguas residuales de curtido, teñido y ribera, respectivamente. La remoción se basa en la adsorción química y absorción física de los contaminantes descritos en la viruta. Este tipo de estudios reciben una gran atención en los últimos años por la revalorización de desechos industriales y la innovación del proyecto.

El estudio presentó diferentes variables tales como la cantidad de la viruta de cromo, modificación química, pH del AARR, volumen del AARR y tiempo de retención hidráulico; con las cuales se realizó un diseño factorial experimental para sus posteriores análisis estadísticos. La remoción obtenida fue notable para cromo total 99,24%; para color real 97,20%; para sólidos sedimentables 99,31%; para aceites y grasas 93,26%. Sin embargo, ninguno de estos parámetros cumplió con el rango aceptable de concentración dada por la normativa legal ecuatoriana.

El estudio realizado concluye que la viruta de cromo es una alternativa para la remoción de contaminantes por las propiedades anfóteras de su estructura química interna, pues dispone de grupos funcionales como el grupo amino (NH_3^+) y el grupo carboxilo (COOH^-) que ayudan a la captación de iones de cromo trivalente y anilinas de color. Igualmente, por sus propiedades físico-químicas (granulación y afinidad hidrofóbica) ayudan a la remoción de contaminantes poco solubles en agua como sólidos sedimentables, aceites y grasas.

ABSTRACT

This paper focuses its study on the use of chrome shaving, which is a solid waste generated in the tannery, to remove contaminants such as total chromium, real color, settleable solids, oil and fats; for wastewater tanning, dyeing and beamhouse operations, respectively. The removal is based on chemical adsorption and physical absorption of pollutants described above with the chrome shaving. This kind of studies have received much attention in recent years due to the revaluation of industrial wastes and the innovation of the project.

The study presented different variables such as the amount of chrome shaving, chemical modification, pH of the wastewater, wastewater volumen and hydraulic retention time; with which a factorial experimental design was performed for its subsequent statistical analysis. The removal obtained was remarkable for total chromium 99.24%; for real color 97.20%; for settleable solids 99.31%; for oil and fats 93.26%. However, none of these parameters fulfilled with the acceptable concentration range given by the ecuadorian legislation

The study concludes that chrome shaving is an alternative to the removal of pollutants by the amphoteric properties of its internal chemical structure, because it has functional groups such as amino group (NH_3^+) and carboxyl group (COOH^-) which help to uptake trivalent chromium ions and color dyes. Also, its physicochemical properties (granulation and hydrophobic affinity) help to remove contaminants sparingly soluble in water such as settleable solids, oil and fats.

ÍNDICE

I. Introducción.....	1
II. Desarrollo del tema	3
1. Capítulo I: Generalidades	3
1.1. Antecedentes.....	3
1.2. Marco referencial	5
1.3. Alcance.....	6
1.4. Justificación	7
1.5. Objetivos.....	8
1.5.1. Objetivo general.....	8
1.5.2. Objetivo específico.....	8
2. Capítulo II: Marco teórico	9
2.1. Generalidades	9
2.2. Industria de la Curtiembre.....	10
2.2.1. Conceptos básicos de la industria de la curtiembre.....	10
2.2.2. Proceso operacional para la conversión a cuero	15
2.2.3. Sólidos residuales producidos	17
2.2.4. Aguas residuales producidas en la industria de la curtiembre	17
2.3. Viruta de cromo	19
2.3.1. Usos.....	19
2.3.2. Características y composición de la viruta de cromo	20
2.3.3. Estudios realizados con la viruta de cromo.....	21
2.3.3.1. Estudio de remoción de color.	21
2.3.3.2. Estudio de remoción de cromo.	22
2.3.3.3. Estudios de remoción de aceites y grasas.	22
2.3.3.4. Estudios de retención de sólidos sedimentables	23
2.6. Tratamientos existentes para la remoción de contaminantes	23
2.6.1. Tratamientos existentes para la remoción de cromo	23

2.6.1.1. Precipitación de cromo	23
2.6.1.2. Adsorción.....	24
2.6.2. Tratamientos para la remoción de color real.....	26
2.6.2.1. Coagulación - floculación.....	26
2.6.2.2. Filtro de bio-arena	26
2.6.3. Tratamientos para la remoción de sólidos sedimentables, aceites y grasas.....	27
2.6.3.1. Desbaste/rejilla	27
2.6.3.2. Desarenador / desengrasador	27
2.7. Curtiembre Ceticuero	27
2.7.1. Datos estadísticos operacionales	27
2.7.1.1. Cuantificación de descargas líquidas y residuos sólidos en un proceso de 100 cueros de res salados.....	27
2.7.2. Marco Ambiental.....	29
2.7.2.1. AARR generados.....	29
2.7.2.2. Sistema de tratamiento de AARR realizado por Ceticuero	30
2.8. Marco Legal	30
2.8.1. Reglamento a la ley de gestión ambiental	30
2.8.2. Texto unificado de la legislación ambiental secundaria (TULAS) ...	30
2.8.3. Ordenanza municipal:	31
3. Capítulo III: Metodología	32
3.1. Selección de parámetros y factores de estudio.....	32
3.2. Relación: volumen de AARR – masa de viruta de cromo.....	33
3.3. Metodología experimental: diseño y construcción del filtro ..	37
3.3.1. Primera ronda experimental.....	37
3.3.2. Segunda y tercera ronda experimental	40
3.3.2.1. Control de caudal	41
3.3.2.2. Empozamiento.....	44
3.4. Selección de las concentraciones óptimas para la modificación química de la viruta de cromo.....	44
3.4.1. Proceso de curtido	44

3.4.2. Proceso de teñido	45
3.5. Humedad óptima	46
3.6. Metodología para el diseño experimental factorial	49
3.6.1. Primera ronda experimental.....	50
3.6.1.1. Diseño experimental factorial para proceso de curtido.....	50
3.6.1.2. Diseño experimental factorial para proceso de teñido.....	52
3.6.1.3. Diseño experimental factorial para proceso de ribera (remojo y pelambre)	53
3.6.2. Segunda ronda experimental.....	54
3.6.2.1. Diseño experimental factorial para proceso de curtido.....	54
3.6.2.2. Diseño experimental factorial para proceso de teñido.....	55
3.6.2.3. Diseño experimental factorial para proceso de ribera (remojo y pelambre)	56
3.6.3. Tercera ronda experimental.....	58
3.6.3.1. Diseño experimental factorial para proceso de curtido.....	58
3.6.2.2. Diseño experimental factorial para proceso de teñido.....	59
3.7. Metodología de muestreo de las AARR para análisis pre/post-filtrado.....	60
3.7.1. Plan de muestreo.....	60
3.7.2. Representatividad de las muestras pre/post-filtradas para sus respectivos análisis	61
3.7.3. Técnica de muestreo, preservación, transporte e identificación de las muestras de AARR pre/post-filtradas	61
3.8. Metodología de análisis	62
4. Capítulo IV: Resultados: Análisis y discusión.. ..	63
4.1. Modificación química	63
4.1.1. Proceso de curtido	63
4.1.2. Proceso de teñido.....	65
4.2. Humedad óptima	66
4.3. Diseño experimental factorial.....	67
4.3.1. Primera ronda de experimentación	67

4.3.1.1. Diseño factorial de curtido	67
4.3.1.2. Diseño factorial de teñido	76
4.3.1.3. Diseño factorial de ribera.....	85
4.3.2. Segunda ronda de experimentación	94
4.3.2.1. Diseño factorial de curtido	94
4.3.2.2. Diseño factorial de teñido	98
4.3.2.3. Diseño factorial de ribera.....	103
4.3.3. Tercera ronda de experimentación	114
4.3.3.1. Diseño factorial de curtido	114
4.3.3.2. Diseño factorial de teñido	120
5. Capítulo V: Evaluación financiera	125
5.1. Costo de la implementación del filtro	125
5.1.1. Tratamiento de AARR de curtido	125
5.1.2. Remoción de color real en el AARR de teñido.....	127
5.1.3. Tratamiento de AARR de ribera.....	128
5.2. Beneficio económico de la implementación del filtro	129
5.3. Análisis	131
5.3.1. Proyecto de filtro para el tratamiento del AARR de curtido.....	133
5.3.2. Proyecto del filtro para el tratamiento del AARR de teñido.	134
5.3.3. Proyecto del filtro para el tratamiento del AARR de ribera.....	135
5.4. Discusión y toma de decisión.....	135
III. Conclusiones y recomendaciones	138
Conclusiones	138
Recomendaciones.....	140
Referencias	141
Anexos	147

I. INTRODUCCIÓN

Una tenería que tenga en sus procesos una formulación típica, produce diferentes contaminantes por los diversos químicos utilizados en las diferentes operaciones unitarias.

Si en el proceso de curtido se utiliza sulfato básico de cromo, se produce cromo trivalente en sus aguas residuales por la mediana capacidad de adsorción que tiene el agente curtidor sobre la piel (60-70%) en las curtiembres. Este metal, a pesar de no ser cancerígeno, es fuente significativa de polución ambiental tales como la biomagnificación en la cadena trófica, la persistencia ambiental, la alteración de la biota en la cual entra en contacto e irritaciones respiratorias en los mamíferos (Chavez, 2010; Cuero Net, 2014).

En el proceso de teñido, se producen aguas residuales ácidas que contienen remanentes de anilinas no secuestradas por la piel en el proceso de penetración y/o fijación. A pesar de ser un contaminante menor, es sujeto a control ambiental por los problemas que puede producir como contaminación visual, reducción de la capacidad de oxigenación en los cuerpos de agua, intoxicación a colonias bacterianas útiles, cianosis y anemia en los mamíferos (Gao, Zhang, Su, Chen, y Peng, 2010).

En el proceso de ribera, se generan aguas residuales alcalinas con contaminantes variados entre los cuales se tienen grasas, aceites y sólidos sedimentables dejados por el pelaje y carnes desprendidas de la piel, dichos contaminantes tienen su respectivo impacto ambiental en la biota de clima templado del valle inter-andino en donde se encuentran la mayor concentración de tenerías del país; ya que entorpecen el intercambio gaseoso en los cuerpos de agua, dotan de turbidez y de patógenos biológicos (Armas, 2012; Mendez, Vidal, Lorber y Márquez, 2007).

A pesar de existir actualmente tratamientos para la remoción de los contaminantes descritos, estos no son completamente satisfactorios ya que sus

altas concentraciones iniciales, no son removidas completamente para cumplir con la legislación ambiental; a más de los grandes costos que conllevan los métodos de adsorción actuales con carbón activado, resinas poliméricas, zeolitas o de tratamiento clásico, cribado, floculación, precipitación, oxigenación, electrocoagulación, ósmosis inversa, existentes en el mercado actual (Chafra, 2011; Campos, Mosquera y Méndez, 2007).

Se ha realizado muchas investigaciones de la capacidad que tiene la viruta de cromo como removedor de contaminantes por medio de fenómenos tales como la quimo-sorción y sorción física; en los que se encuentran la remoción de aceites motrices, tóxicos inorgánicos, hidrocarburos, colorantes textiles, surfactantes, taninos, entre otros (Grammoun et al., 2006; Oliveira et al., 2006). Sin embargo, el estudio de remoción de cromo trivalente solubilizado, anilinas ionizadas de cuero, sólidos sedimentables, de grasas y de aceites de la piel de ganado; no han sido estudiados a profundidad.

El presente estudio analiza una alternativa de tratar aguas residuales de curtiembre a bajo costo y con un menor impacto ambiental debido al re-uso del desecho sólido como medio filtrante.

II. DESARROLLO DEL TEMA

1. CAPÍTULO I: GENERALIDADES

1.1. Antecedentes

La historia de la curtiembre es una de las prácticas más antiguas realizadas por la humanidad, apareció incluso antes de la revolución industrial. Desde épocas primitivas los seres humanos vestían pieles de animales para concentrar el calor corporal y protegerse (Cueros Carpiel, 2009).

Para evitar que las pieles se dañen se colocaba grasa de sus propias presas, milenios después, hebreos y babilonios cubrían las pieles con sustancias astringentes de cortezas, raíces y frutos como medida de curtición primitiva; en Egipto se hallaron los primeros segmentos de cuero parecidos a los de la modernidad (Cueros Carpiel, 2009).

El uso del cuero en el Ecuador tiene sus inicios en la época precolombina especialmente en la época incaica, su auge empezó con la llegada de los españoles que dieron inicio a la manufactura del calzado en la cordillera andina y con ello la producción de pieles curtidas para completar la cadena productiva (Cámara de Industrias de Tungurahua, 2013, p. 44).

En la década de los setenta, se produjo un desarrollo artesanal nacional sobre la elaboración de cueros para calzado, en los 80's se da una globalización nacional por la liberación económica y comercial en Ecuador y en los años 90's se crean gremios, asociaciones y escuelas de capacitación. Actualmente, a nivel nacional existen activas dieciséis grandes y medianas industrias de curtiembre y aproximadamente cuarenta y cinco curtiembres artesanales concentradas mayoritariamente en la provincia de Tungurahua. El noventa y siete por ciento (97%) de la producción depende exclusivamente de la demanda nacional de calzado (Cámara de Industrias de Tungurahua, 2013, pp. 45-46).

Tungurahua abarca un setenta y seis por ciento (76%) de concentración de las curtidurías a nivel nacional dando un resultado de más del ochenta por ciento (80%) de producción nacional de cuero de primera calidad con sus respectivas variedades. Con esta industria crecen otras como las del calzado ya que Tungurahua genera casi la mitad de producción nacional (Ministerio de Industria, 2012).

Desde los años 90 se han realizado estudios referentes a la contaminación producida por la industria de la curtiembre como lo hecho por la PUCE en el periodo 1992-1994, en donde la curtiembre fue clasificada como una de las más contaminantes en el Ecuador. Según Jaramillo (1997), las curtiembres aportan con el 65% del total de aguas contaminadas que emiten las industrias a una razón de 1925 m³/día en la provincia de Tungurahua.

Con la finalidad de enfrentar los problemas de contaminación, en 1999 se realizó el primer congreso sobre la curtiembre a cargo de la corporación Oikos en que él se difundió nociones de planteamientos ambientales que ayudaban a la productividad. En el 2010 con el aval académico de la universidad tecnológica Indo-américa (UTI), se realizó el congreso ecológico “Industria, Ecología y Desarrollo” (EcoTungurahua, 2010). Según la ANCE (2011), actualmente la mayoría de las curtiembres tienen un cribado básico para el tratamiento de las aguas residuales pero no existe gestión de los residuos sólidos.

La curtiembre Ceticuero en donde se realizó la investigación propone con su nueva directiva dar un paso adelante en la gestión ambiental de los desechos sólidos y líquidos que producen. Ceticuero se encuentra ubicada en la parroquia Unamuncho, en el km 120 de la vía panamericana Quito-Ambato, a dos kilómetros del parque industrial de Ambato. La curtiembre se encuentra en el mercado laboral desde 1990 donde su empresa ha obtenido cada vez mejores y nuevos productos con una demanda constante. Ceticuero se dedica a la conversión de pieles bovinas y ovinas en donde la piel sufre un macro-proceso de curtiembre química para convertirse en un producto resistente a la

putrefacción inmediata y conjuntamente con un largo proceso de terminado el cuero adquiere características de resistencia, flexibilidad y brillo (Tigsi, 2013).

1.2. Marco referencial

En la provincia de Tungurahua ninguna curtiembre realiza un tratamiento adecuado de sus aguas residuales, razón por la cual exceden los límites permisibles establecidos por la ley (ANCE, 2011). Actualmente, Ceticuero tiene un sistema de recuperación en el proceso de pelambre en donde se retiene el pelaje (pelo del animal) en tamices, posteriormente el pelo se seca y se mezcla con los residuos comunes para ser desechado; las aguas tamizadas son oxigenadas y posteriormente ingresan al proceso primario de coagulación y floculación; en los demás operaciones unitarias no se realizan procesos de recuperación ni de tratamiento a las aguas residuales (Tigsi, 2013).

La problemática principal recae en la contaminación hídrica, producida por los efluentes que exceden los límites permisibles por la legislación ecuatoriana, que generan otros problemas como la contaminación visual. El desconocimiento, la falta interés o de recursos ha provocado que se haga poco o nada respecto a la gestión ambiental, tanto en aguas residuales como en los desechos sólidos producidos; esto genera además molestias en los moradores cercanos a las curtiembres ya que se produce contaminación en aguas de riego y olores fétidos que afectan a las personas. Ceticuero desde el 2012 ha requerido los servicios de la consultora LabCestta (laboratorio acreditado por la OAE) quien toma una muestra de las aguas residuales (AARR) anualmente y los resultados de los análisis realizados incumplen las leyes ambientales sobre todo en DQO, DBO, sólidos y sulfuros.

Las hipótesis respecto al problema y proyecto planteado son:

- 1) La viruta puede ser reutilizada para la construcción de un filtro que retenga color en el proceso de teñido; cromo total disuelto en el proceso de curtido; y sólidos sedimentables, aceites y grasas en el proceso de ribera.
- 2) El filtro con viruta de cromo remueve por lo menos un 30% de la concentración inicial de los contaminantes descritos con la adaptación del filtro.
- 3) El sistema del filtro diseñado va acorde a las realidades ambientales y económicas de la curtiembre Ceticuero para que pueda ser implementado en un futuro cercano.

1.3. Alcance

El proyecto se realizó dentro de las instalaciones de la curtiembre Ceticuero, en donde se diseñó un filtro captador de contaminantes provenientes de los procesos operativos de la industria. Para llevarlo a cabo, se estableció una línea base ambiental mediante la caracterización de las aguas residuales de los procesos seleccionados y con ello la propuesta de un filtro que logre retener los contaminantes mencionados; considerando los parámetros mínimos obligatorios según CIIU que para el sector de la curtiembre (“Curtido y adobo de cueros, adobo y teñido de pieles”) corresponde la categorización C-1511.

El aporte que el anteproyecto da a la actual problemática ambiental de Ceticuero, es el diseño de un filtro en base a desechos propios de la curtiembre que son eliminados sin tratamiento alguno. La investigación se apoyó en tecnologías ya utilizadas y aprobadas sobre filtros convencionales para la remoción de contaminantes en aguas residuales industriales.

1.4. Justificación

La industria de la curtiembre ha estado presente por casi cincuenta años en la comunidad ambateña, pero solo en los últimos diez años se ha notado sus consecuencias de contaminación ambiental por la considerable degeneración del río Ambato, ya que es el receptor final de sus aguas residuales (Cámara de Industrias de Tungurahua, 2013).

Con la implementación del filtro, se pretende realizar un tratamiento de los contaminantes descritos para cumplir con las normas exigidas por la legislación ambiental ecuatoriana aplicable. Además, se pretende evitar la contaminación de cultivos que utilizan el agua proveniente del río Ambato.

El proyecto se centra principalmente en utilizar los residuos que producen las máquinas que igualan la flor de la piel del animal ya que estos residuos (virutas de cromo o rebajado del *wet blue*) representan el 50% del total de residuos producidos en una curtiembre estándar, para una producción semanal de 5000 pieles, se producen 15 toneladas de virutas de cromo (Hoinacki, Moreira y Keiffer, 1994). Actualmente, el rebajado de *wet blue* (viruta de cromo) en todas las curtiembres de la región central del Ecuador es considerado como desecho por lo que es empaquetado junto a la basura común, el proyecto busca revalorizar la viruta en el aspecto económico y funcional al reutilizarlo dentro del proceso de tratamiento.

Con el tratamiento de las aguas residuales de Ceticuero a más de conservar el ecosistema cercano al lugar del estudio y su área de influencia, se mejora la calidad de vida de las personas del sector con el consecuente beneficio económico que conlleva.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

- Diseñar un filtro que contenga como relleno rebajado *del wet blue* (viruta de cromo) para la reducción de los contaminantes del agua residual de Ceticuero.

1.5.2. Objetivo específico

- Hacer una caracterización inicial de las aguas residuales de los procesos de ribera (aceites y grasas; sólidos sedimentables), curtido (cromo total), y teñido (color real) de Ceticuero.
- Determinar la cantidad óptima de viruta de cromo que deben ir en el filtro y el tiempo de retención hidráulico que el agua residual debe permanecer en el filtro.
- Comparar la eficacia del filtro con tecnologías existentes en el mercado para la remoción de los mismos contaminantes.
- Determinar el máximo porcentaje de reducción de los parámetros establecidos mediante un diseño experimental factorial.
- Realizar una evaluación financiera sobre de la reutilización de la viruta de cuero como removedor de los contaminantes descritos.

2. CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1. Generalidades

La curtiembre es una industria representativa de la provincia de Tungurahua, representa una importante fuente de empleo para la población por la producción predominante de cuero a nivel nacional (66 % aproximadamente). Sin embargo, actualmente provocan problemas ambientales que ocasionan la degradación de los recursos abióticos y bióticos.

Los procesos claves del curtido son húmedos y por ende los residuos que produce en su mayoría son líquidos por lo cual cuerpos de agua cercanos como acequias, riachuelos y quebradas que suelen estar dentro del área de influencia directa de cada tenería se ven afectados.

El agua, como componente infaltable en casi todo organismo vivo, ha sido fundamental en el desarrollo humano. Por ende, la gestión del recurso agua es una materia que no debe quedar excluida por ninguna administración municipal o gubernamental por su gran importancia en todos los ámbitos naturales y antropogénicos.

La industria de la curtiembre no solo debe velar por calidad de cuero que produce, sino también el impacto ambiental que genera y la gestión ambiental que debe realizar. La curtiembre esta mundialmente considerada como una de las industrias más contaminantes en el marco ambiental por la gran cantidad y diversidad de químicos que se utilizan. Las aguas residuales de las tenerías son un tema que la comunidad ambateña debe considerar e incorporar en la política ambiental.

2.2. Industria de la Curtiembre

2.2.1. Conceptos básicos de la industria de la curtiembre

- Curtiembre

Es una fábrica que transforma a la piel animal (el cual es putrescible) en una piel curtida que no es de putrefacción inmediata y que adquiere características de resistencia, flexibilidad y brillo (Armas, 2012, p. 26; Nuñez, 2014).

- Estructura de la piel

Estructurada en tres partes: epidermis, dermis y endodermis, la segunda tiene suma importancia en el proceso de curtiembre.

a) Dermis

Es la parte media de la piel, es la cual realmente llega a ser curtida y convertida en cuero, está formada por dos partes: zona papilar y reticular. La zona papilar o flor contiene vasos sanguíneos, terminaciones nerviosas y fibras de colágeno, la zona reticular (que es parte del serraje) tiene células conjuntivas y fibras de colágeno más gruesas que en la zona papilar (Cuero Net, 2014).

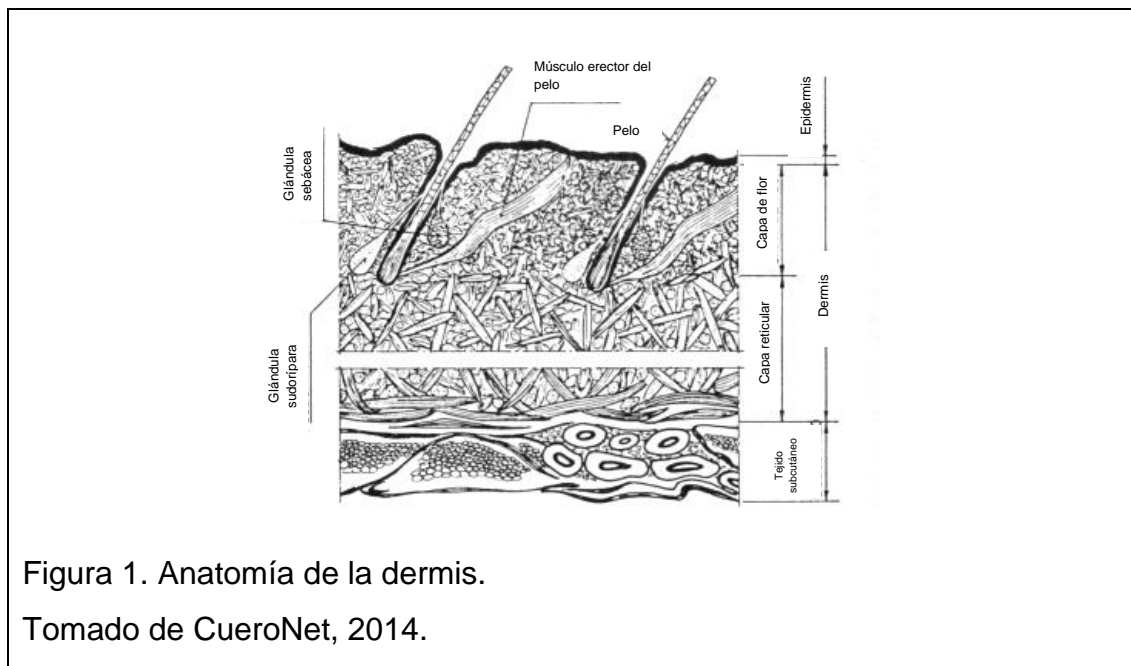


Figura 1. Anatomía de la dermis.

Tomado de CueroNet, 2014.

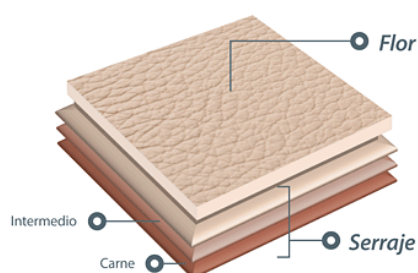


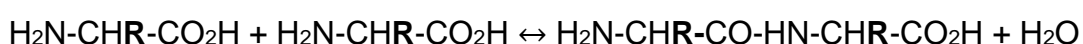
Figura 2. Partes técnicas de la dermis.

Tomado de Burdeo, 2014.

- Proteínas fibrosas

a) Colágeno

El colágeno es una proteína fibrosa constituida por cadenas de polipéptidos y éstos a su vez por macro-cadenas de monómeros de aminoácidos (1000 aminoácidos por cadena). El aminoácido, por naturaleza, es de carácter anfótero por lo que en su estructura siempre hay un grupo funcional amino (positivo) (NH_3^+) y un grupo funcional carboxilo (negativo) (COOH^-) (Calvo, 2014; Cuero Net, 2014). Según EHU (2013), los monómeros de aminoácidos están unidos químicamente de la siguiente forma genérica:



En donde **R** representa el radical que da la distinción un aminoácido de otro.

En los procesos de curtiembre, cada aminoácido tiene una determinada importancia:

Tabla 1. Función que desempeña cada aminoácido en el proceso de curtiembre.

Nombre	Símbolo	Tipo	Importancia en la curtiembre
Fenil-Alanina	Phe	α, neutral	Enlace hidrofóbico
Alanina	Ala		
Valina	Val		
Leucina	Leu		
Isoleucina	Ileu		

Nombre	Símbolo	Tipo	Importancia en la curtiembre
Serina	Ser	α , neutral	Pelambre
Cisteína	CySH		
Cistina	CySH-SCy		
Ácido aspártico	Asp	α , ácido	Punto isoelectrico, curtición mineral
Ácido glutámico	Glu		
Asparagina	Asn	α , neutral	Punto isoelectrico
Glutamina	Gln		
Arginina	Arg	α , básico	Curtición con aldehído, teñido, lubricación
Lisina	Lys	α , básico	
Histidina	His		
Prolina	Pro	α , neutral	Estructura del colágeno
Hidroxi-prolina	Hypro		
Glicina	Gly		

Tomado de Covington, 2011.

En la siguiente figura se expresa como internamente está ordenado el colágeno donde se aprecia que su estructura básica es el aminoácido que unidos entre sí forman la cadena polipéptida, a continuación, tres cadenas polipéptidas se enrollan entre sí para formar la triple hélice, el conjunto de las triples hélices enfiladas una detrás de otra forman las microfibrillas de colágeno (Cuero Net, 2014).

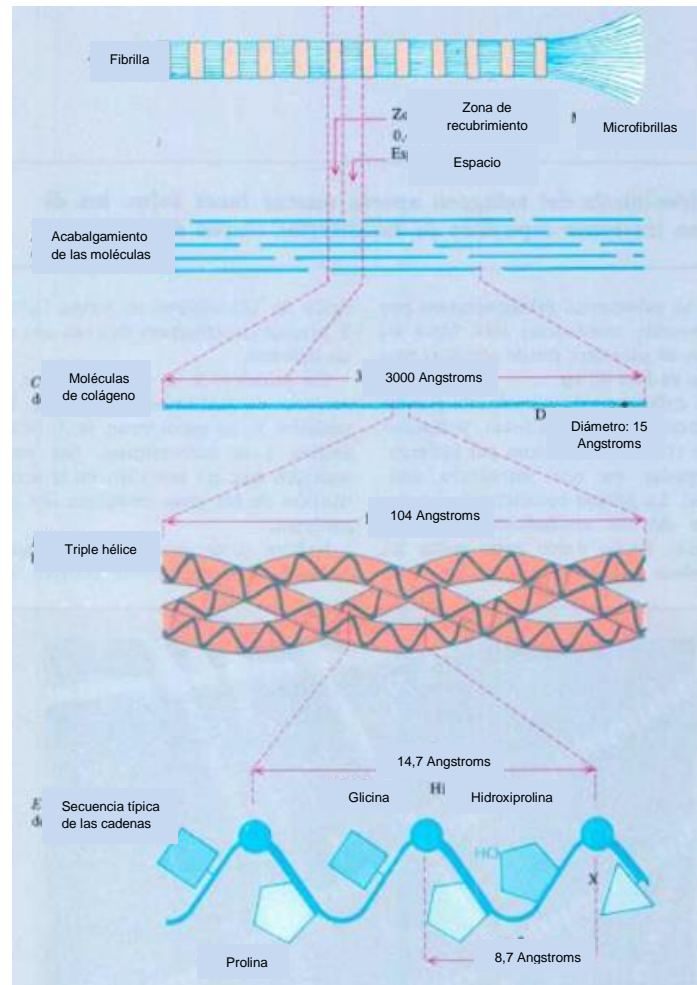


Figura 3. Ordenamiento espacial de la fibra de colágeno.

Tomado de Prockop y Guzman, 1981, p.54

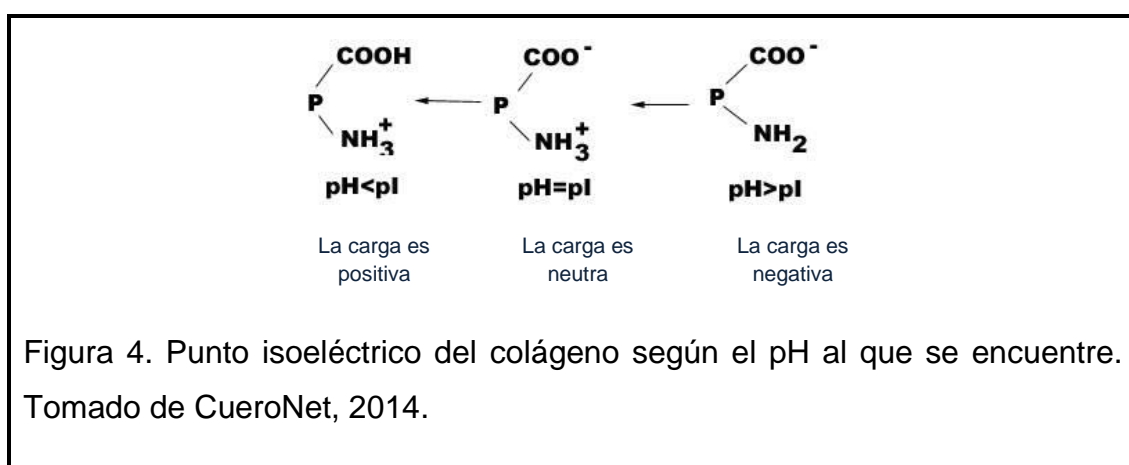
Por su alto peso molecular (300-325 kDa) y buen ordenamiento espacial, las fibrillas de colágeno son por naturaleza insolubles en agua. Su solubilidad se puede cambiar por medio de hidrólisis térmica, química o enzimática que interfiera en el comportamiento químico del colágeno nativo (Calvo, 2014).

- Punto isoeléctrico (pI)

Este término es utilizado principalmente en compuestos que tienen grupos negativos y positivos en su estructura, el punto isoeléctrico se alcanza cuando existe un equilibrio entre las cargas negativas y positivas en un determinado

pH. Así, para el caso del colágeno, la neutralidad entre las cargas del grupo amino (NH_3^+) y carboxilo (COO^-) se da aproximadamente a un pH de 5 (Hidalgo, 2003).

Cuando el $\text{pH} < \text{pI}$, el colágeno es de carga positiva ya que los iones del hidrógeno (protones) se combinan con los grupos carboxilo que neutralizan su carga y protonizan el grupo amino. Cuando el $\text{pH} > \text{pI}$, los grupos carboxilos y amino pierden sus iones hidrógenos al disociarse y por lo tanto la estructura del colágeno se carga negativamente (Hidalgo, 2003).



Así, a mayor pH por encima del pI, mayor carga negativa, y viceversa. Sin embargo, el aumento de carga es finito por la disponibilidad de los grupos amino y carboxilo; por lo que se tiene límites de brecha entre el pH y el pI dando una carga máxima (Covington, 2011, p.8).

El pI puede definirse, según Covington (2011, p.8) mediante la siguiente fórmula, donde f indica que está en función de la concentración y T indica la concentración total:

$$IEP = \frac{f_1 [NH_2]_T}{f_2 [CO_2H]_T} = \frac{f_1 ([NH_2] + [NH_3^+])}{f_2 ([CO_2H] + [CO_2^-])} \quad (\text{Ecuación 1})$$

El punto isoeléctrico varía solo si hay un cambio químico que altere la disponibilidad de los grupos activos funcionales, tales como en los procesos de ribera, curtido y post-curtido (Covington, 2011, p.9).

2.2.2. Proceso operacional para la conversión a cuero

En las figuras 5 y 6 se aprecia mediante diagramas de flujo, el proceso por el que pasa una piel vacuna para su conversión al cuero mediante formulación típica:

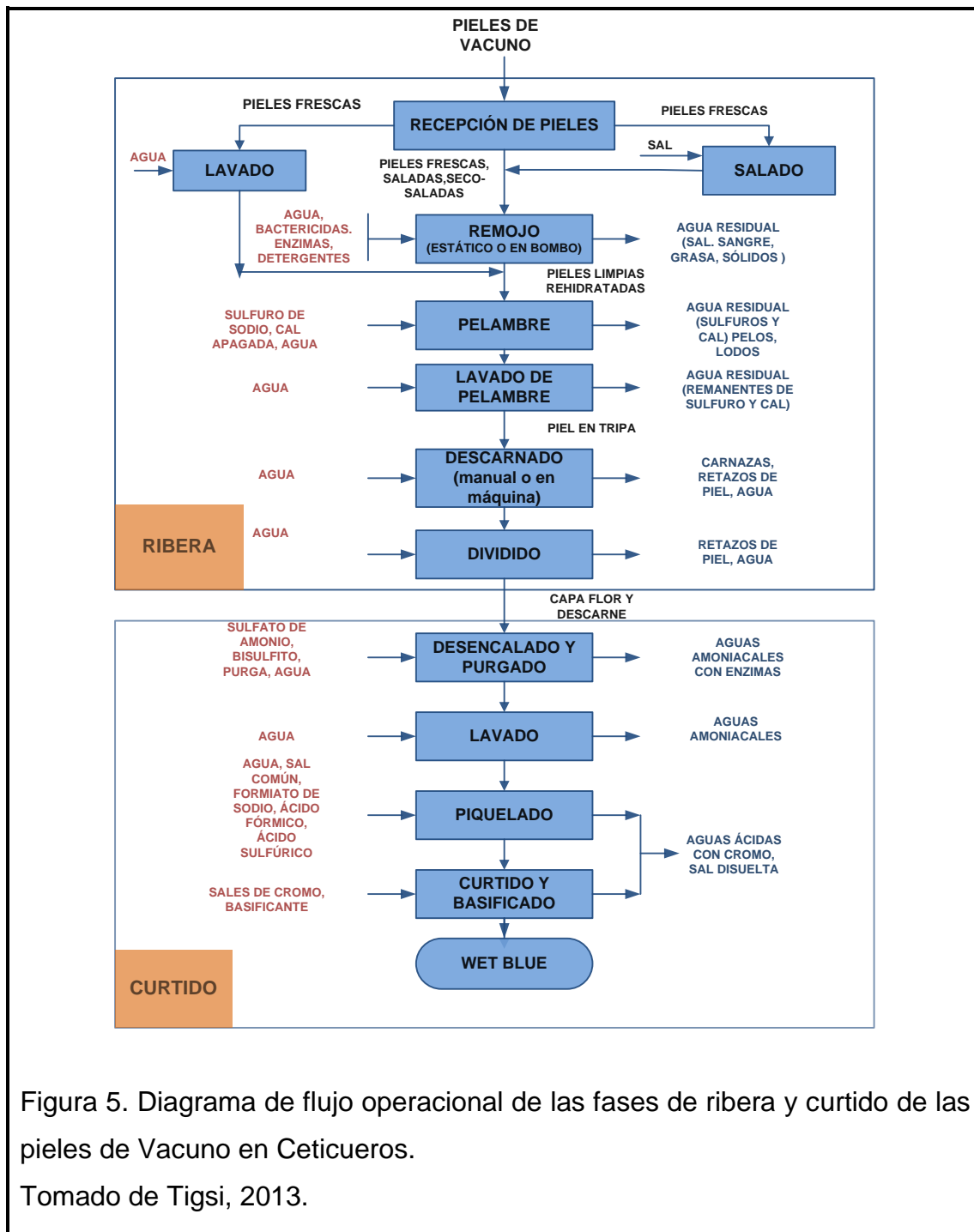
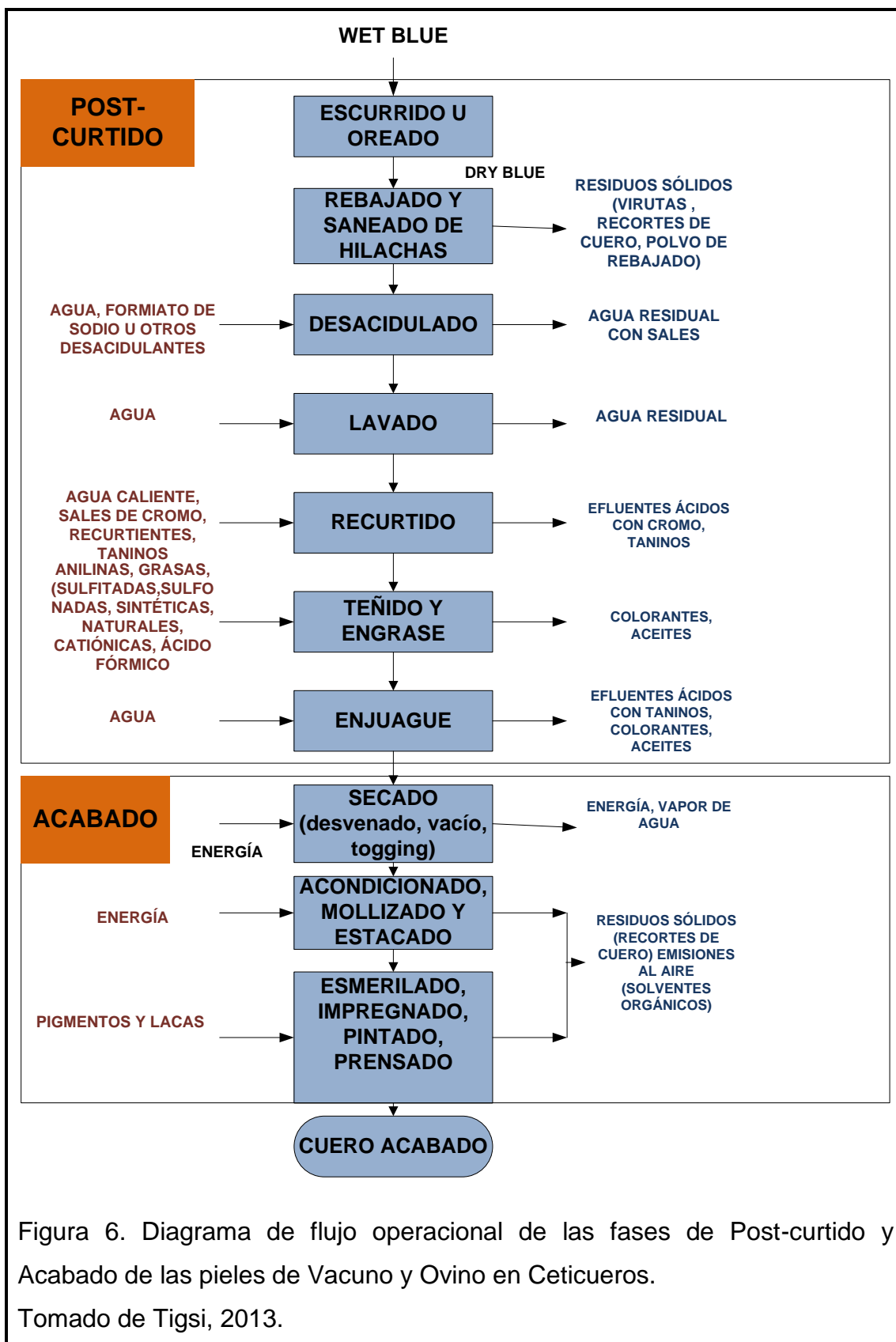


Figura 5. Diagrama de flujo operacional de las fases de ribera y curtido de las pieles de Vacuno en Ceticueros.

Tomado de Tigsi, 2013.



2.2.3. Sólidos residuales producidos

Los sólidos residuales son producidos en los procesos secos y húmedos, el porcentaje de residuos sólidos generados por subproceso se detalla en la siguiente tabla:

Tabla 2. Generación de desechos sólidos en cada uno de los procesos típicos de curtición.

Proceso	Sub-procesos	Residuos Sólidos	Porcentaje de generación (%)
Seco	Rebajado	Viruta de cromo, polvo de viruta de cromo	21,60-22,00
	Acabado	Hilachas de cuero curtido y tinturado	2,70-3,00
	Descarne	Trozos de carne	29,70-30,30
Húmedo	Remojo	Trozos de carne, sangre, tierra.	25,36-26,81
	Encalado	Trozos de piel pequeños	10,68-10,72
	Piquelado		2,68-3,21
	Curtido	Trozos de piel curtida	4,59-5,49
	Teñido	Trozos de piel curtida y teñida	0,61-0,91

Recopilado de Kanagaraj, Velappan, Chandra y Sadulla, 2006.

2.2.4. Aguas residuales producidas en la industria de la curtiembre

Las aguas residuales producidas se caracterizan por su alto contenido de materia orgánica, nitrógeno, sales inorgánicas (sulfuro, cromo, cloruro, sulfato) y sólidos en suspensión (Chafla, 2011, p.15; Mendez, et al., 2007, p. 141)

A nivel mundial diariamente se producen 1470 toneladas de DQO (debido a la gran carga degradable que tienen los restos de sangre, carne y piel), 920 toneladas de SS (debido al pelambrado de pelos), 30 toneladas de cromo

(utilizados en al curtición), 60 toneladas de sulfuro (debido a proceso de pelambre) y 300000 toneladas de sólidos residuales varios (dados en los procesos de acabado y remojo) (Kanagaraj et al., 2006).

Según Núñez (2014), en el cantón Ambato, el ente de control ha determinado los siguientes parámetros físico-químicos para controlar las aguas residuales de la industria de la curtiembre:

Tabla 3. Parámetros que son sujetos a control en la industria de la curtiembre.

Parámetro	Simbología	Parámetro	Simbología
Acidez o alcalinidad del AARR	pH	Demanda química de oxígeno	DQO
Temperatura	T°	Demanda biológica de oxígeno	DBO
Sólidos disueltos totales	SDT	Aceites y grasas	AyG
Sólidos suspendidos	SS	Sulfatos	SO _x ⁻
Sólidos sedimentables	SSed	Cloruros	Cl ⁻
Sulfuros	S	Tensoactivos	SAM (Sustancias activas al azul de metileno)
Nitrógeno total Kjedahl	N	Color real	Unidades de color (Pt/Co)
Cromo total	Cr _{total}		

Tomado de LIAA-GADMA, 2014.

Respecto a la naturaleza de los efluentes residuales, se tiene la siguiente tabla donde se expresa la cantidad de aportación aproximada de contaminante por cada proceso operacional dentro de una curtación con sales de cromo, cuando se procesa con piel bovina salada:

Tabla 4. Naturaleza de las AARR de una tenería en cada uno de sus procesos principales.

Parámetro	DQO (Kg/ ton)	DBO ₅ (Kg/ ton)	S.S. (Kg/ ton)	Cr ⁺³ (Kg/ ton)	S ⁻² (Kg/ ton)	NTK (Kg/ ton)	Cl ⁻ (Kg/ ton)	SO ₄ ⁻² (Kg/ ton)	AyG (Kg/ ton)
Ribera	120- 160	40- 60	70- 120	---	2-9	9-14	120- 150	5-20	5-8
Curticiòn	10- 20	3- 7	5-10	2- 5	---	0-1	20- 60	30- 50	1-2
Post- Curticiòn	15- 40	5- 15	10- 20	1- 2	---	1-2	5-10	10- 40	3-8
Acabado	0-10	0-4	0-5	---	---	---	---	---	---
TOTAL	145- 230	48- 86	85- 154	3-7	2-9	10- 17	145- 220	45- 110	9-18

Recopilado de IULTCS, 2008.

a. Los dos valores separados por un guiòn representan el intervalo estimado de aportaciòn con sus cotas mínimas y máximas.

2.3. Viruta de cromo

2.3.1. Usos

En el proceso de rebajado, se produce la viruta de cromo. Tradicionalmente, estos residuos eran depositados en vertederos sin ningún reuso ni reciclaje (Brown, Taylor y Marmer, 1996), pero con esta clase de desechos mediante hidrólisis, se puede obtener pega, gelatina, polvo proteínico, colágeno reconstituido o como un agente re-curtiente (Kanagaraj et al., 2006, p. 544). En otros estudios se ha utilizado la viruta de cromo como relleno de estructuras al actuar como aislante térmico, en donde las fibras de cuero son mezcladas con látex y mediante coagulación la mezcla se prensa y seca (IULTCS, 2008). Además, con la viruta se puede producir cromato de sodio (Dettmer, Nunnes, Gutierrez y Marcilio, 2010), carbón activado (Kantarli y Yanik, 2010) y obtención

de aceites combustibles por medio de la pirólisis (Yilmaz, Kantarli, Yuksel, Saglam y Yanik, 2007).

2.3.2. Características y composición de la viruta de cromo

Según Tahiri et al. (2003, p. 398) con Xu y Hao (2011, p.1626), las características físico-químicas de la viruta son:

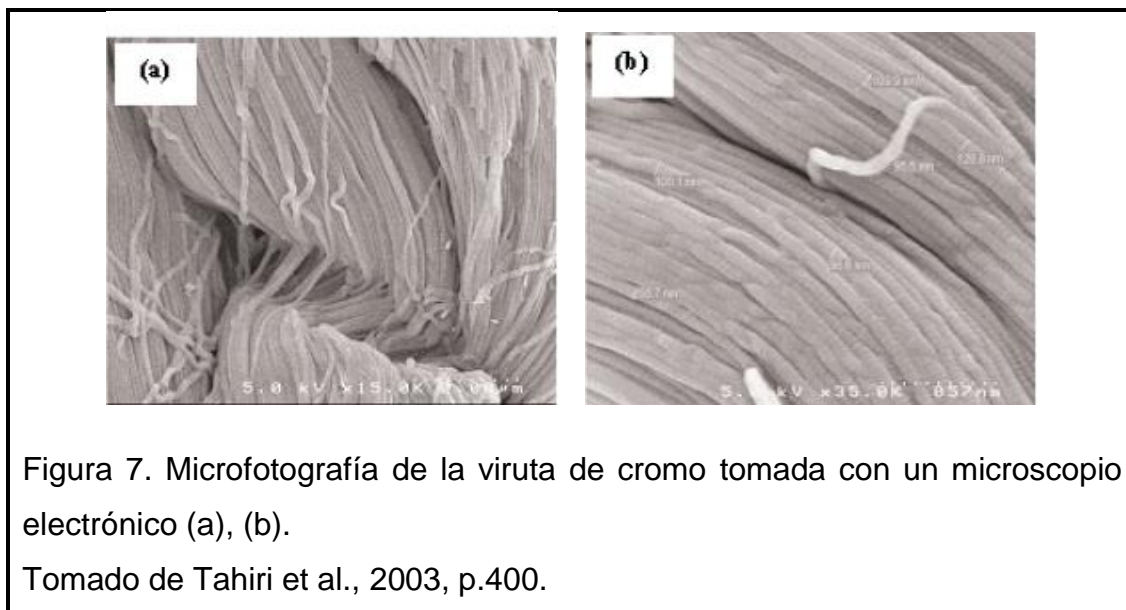
Tabla 5. Características físico-químicas de la viruta de cuero.

Características	Viruta de Cuero
Humedad promedio (%)	22,33
Cenizas (%)	12,92
Óxido de Cromo (Cr ₂ O ₃) (%)	4,40
Grasa (%)	1,57
Sustancia dérmica (proteínas) (%)	78,64
pH de materias solubles	3,56
Área específica (m ² /g)	1,12
Densidad de masa (g/cm ³)	0,10

a. El porcentaje de cenizas y de proteínas esta basado en el peso seco de la viruta. Para el establecimiento del pH de la materia soluble, cinco gramos del residuo fueron dispuestos en 100 mL de agua destilada.

- Vista microscópica de la viruta de cromo.

En un microscopio electrónico se revela que la viruta tiene la estructura y morfología de un sólido, ya que existe una alta estructura organizacional en la disposición de las fibras. La viruta tiene una estructura altamente organizada en forma de fibras con diámetros de 100 nm en promedio los cuales son relativamente paralelos y se encuentran juntos los unos con los otros. (Tahiri et al., 2003, p.399).



2.3.3. Estudios realizados con la viruta de cromo

2.3.3.1. Estudio de remoción de color.

Estudios comprobaron que la viruta de cromo es un buen secuestrador de colorantes utilizados en los procesos de teñido de textiles y curtiembres. Esto se debe a que el pH al que se encuentra la viruta está por debajo de su punto isoeléctrico dando como resultado una carga general positiva en la viruta y con ello la fijación de los iones de color aniónicos por vía cuaternización del NH_2 (Tahiri, 2002).

Piccin, Gomes, Feris y Guterres (2012) establecieron que la viruta de cromo es mejor adsorbente que las virutas venidas de procesos de curtientes vegetales. Con colorantes aniónicos establecieron que la viruta de cromo es un buen captador sobre todo en soluciones ácidas (pH: 2-3) con una remoción máxima de 160 mg de colorante por cada gramo de viruta. Con colorantes catiónicos su captación fue deficiente a pHs bajos (50 mg de adsorción por cada gramo de viruta).

2.3.3.2. Estudio de remoción de cromo

Xu y Hao (2011) realizaron estudios para la factibilidad de remoción de cromo trivalente con virutas de cromo. Su metodología fue realizar en un gramo de viruta de cromo, la adsorción a diferentes concentraciones del metal pesado (10, 20, 30, 40 y 50 mg/L) y a diferentes pHs (2, 3, 4, 5 y 6), comprobaron que se da una captación del 30% de forma casi instantánea y del 92% en un tiempo de contacto de 30 minutos. Se comprobó que la adsorción mejora cuando se sube el pH de la solución, a pH 6 se da una remoción casi del 100%. Además, se comprobó que la adsorción baja cuando las concentraciones iniciales son mayores (a C_0 de 10mg/L, hubo remoción del 90%, cuando C_0 de 50mg/L, se dio una remoción del 40%). Su mejor ensayo fue la remoción de 8,42 mg de Cr^{+3} por cada gramo de viruta de cromo, en pH 6 a C_0 de 10mg/L.

2.3.3.3. Estudios de remoción de aceites y grasas.

Grammoun et al. (2006) estudiaron la absorción de residuos de aceites de automotor y petróleo. Los ensayos se dieron en un vaso de laboratorio de 1000 mL en donde fueron puestos 500 mL de agua con 5,5 g de aceite automotriz. La variable de estudio fue la masa de la viruta 1, 2 y 3 gramos, y el tiempo de contacto 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min. Las pruebas se las hicieron con agitación y sin agitación. Resultados muestran buena remoción de aceite automotriz (90-100% de captación), se demostró que a mayor cantidad de viruta mayor absorción; así mismo, a mayor zona de contacto, mayor remoción. El tiempo de contacto no produjo un efecto considerable en la variable de respuesta ya que los resultados dados al minuto 5 y al minuto 60 son prácticamente los mismos. Se dio una capacidad de absorción de 6 gramos de aceite por cada gramo de viruta de cromo.

2.3.3.4. Estudios de retención de sólidos sedimentables

No se han realizado estudios importantes de remoción de sólidos con la viruta de cromo por la importancia secundaria que se le da a este parámetro contaminante, para remover sólidos, se tienen ya en el mercado filtros de distintos tipos.

Desde los años noventa se trabaja con filtros de bio-arena en la remoción de patógenos, sólidos y aceites para la potabilización de agua en comunidades de subdesarrollo. Este filtro tiene varias capas, para filtrar el agua a tratar, compuestas de una columna de arena fina con material orgánico y biológico, de una gravilla de separación cuyos diámetros unitarios son de 6 mm y de una grava de drenaje con diámetros unitarios de 12 mm. Resultados dan un 90-95% de remoción de sólidos suspendidos y un 100% en sólidos sedimentables (CAWST, 2008).

2.6. Tratamientos existentes para la remoción de contaminantes

2.6.1. Tratamientos existentes para la remoción de cromo

2.6.1.1. Precipitación de cromo

La precipitación de cromo se lleva a cabo en los efluentes de la curtición y recurtición ya que en estas corrientes tiene mayor concentración, para este proceso se requiere llegar a un pH básico en el cual el cromo trivalente se encuentre en estado insoluble y precipite en forma de hidróxido de cromo insoluble, ver figura 8. El material particulado (coloides en muchos casos) generalmente tiene carga negativa con lo cual las sales de cromo pueden adherirse a estas y no dejarlas precipitar. Para el incremento de alcalinidad, se puede usar carbonato sódico, óxido de manganeso, hidróxido sódico o hidróxido de calcio (Alzate y Tobon, 2004; Campos, et al., 2007, p.146).

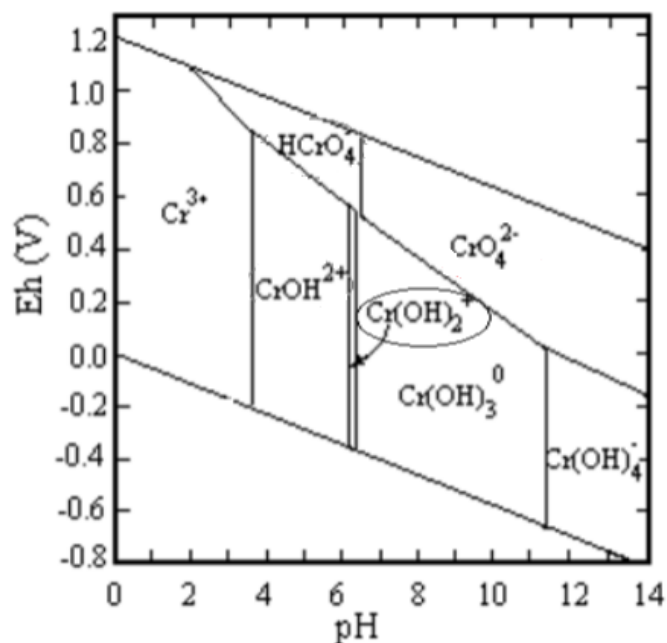


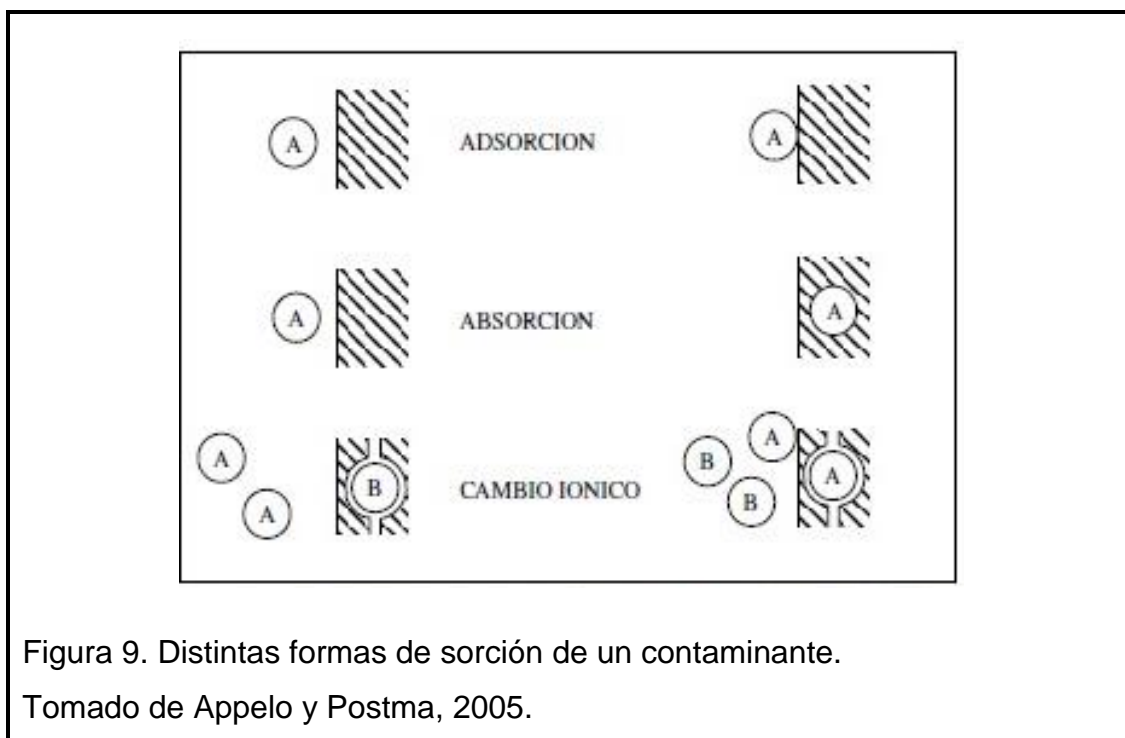
Figura 8. Diagrama de pourbaix.

Tomado de Sotelo, 2012.

2.6.1.2. Adsorción

La adsorción es la capacidad que tienen ciertos elementos sólidos para hacer que ciertas sustancias se adhieran a la superficie de la misma (ILCE, 2013).

La adsorción se da por unión física, fuerzas de Van der Waals, o por unión química iónica o covalente. En unión física, la sustancia se mantiene unida a la superficie del adsorbente por medio de interacciones dipolares, de dispersión y/o inducción. La adsorción depende de los grupos funcionales que tenga el material adsorbente en su superficie, de la naturaleza del metal y de la matriz que las rodee (Wang y Chen, 2009, p. 197). Para quimi-sorción, muchos materiales tienen en su superficie polisacáridos, proteínas y lípidos que le proporcionan grupos funcionales que captan los metales pesados (Eggs, Salvarezza, Azario, Fernandez y Garcia, 2012, p. 2), para la viruta de cuero se cuenta con los grupos funcionales amino y carboxilo (Cuero Net, 2014).



La eficiencia de este mecanismo depende de varios factores como: pH, condiciones ambientales, propiedades del adsorbente y sorbato, temperatura, concentración del contaminante, entre otros (Das, Vimala y Karthika, 2008; Treybal, 1980).

El sólido receptor de sustancias se llama adsorbente, el cual debe ser insoluble en el líquido que tiene contacto (Treybal, 1980, p. 625). Los materiales adsorbentes pueden ser: bentonita, corteza de plátano, fibra de coco, madera, biomasa de alfalfa, sorgo y carbón activado. Se ha visto que el contenido de materia orgánica y sólidos en los efluentes afecta la remoción y recuperación del Cr^{+3} (Chávez, 2010, p. 47).

Para la retención de cromo trivalente se han hecho estudios con varios materiales adsorbentes para estudiar su rendimiento.

Nikolay, Navarrete y Jaramillo (2012) evaluaron el zuro de maíz (considerado como desecho) como potencial material adsorbente de metales pesados por su contenido de lignina (23,57%). El pH, temperatura y la concentración de cromo (III) fueron las variables en el estudio. El zuro fue triturado y deshidratado con

el fin de aumentar su capacidad adsorbente al incrementar su superficie de contacto. Se determinó que la temperatura no afecta apreciablemente su desempeño que se vuelve eficiente en medio ácido y que el equilibrio del sistema se alcanza casi en media hora, la máxima adsorción del metal fue de 68,49%.

2.6.2. Tratamientos para la remoción de color real

2.6.2.1. Coagulación – floculación

En la coagulación - floculación se purga un alto porcentaje de DQO, sólidos en suspensión, color y turbidez. Así también, si antes no se realizó la precipitación del cromo con en este proceso precipitará igualmente como hidróxido de cromo insoluble (Campos et al., 2007, p.147).

La reducción promedio suele ser de un 80% de DQO, un 90% de sólidos en suspensión inicial y un 95% de turbidez y color (Ates, Orhon y Tunay, 1997).

2.6.2.2. Filtro de bio-arena

Es un filtro aislado constituido de capas de materiales con diferente granulometría dispuestas una encima de otra. Cuando el agua atraviesa el filtro, se crea una capa biológica (bio-capa) hecha de limo, sedimentos y microorganismos venidos de la misma AARR, con la filtración, se remueven patógenos, arsénico, materiales suspendidos, turbidez y color (CAWST, 2008).

2.6.3. Tratamientos para la remoción de sólidos sedimentables, aceites y grasas.

2.6.3.1. Desbaste/rejilla

En la etapa de desbaste, se consigue una eliminación de 90-95% de sólidos sedimentables con el uso de rejillas (Campos, et al., 2007, p.145)

2.6.3.2. Desarenador / desengrasador

Mediante la sedimentación por gravedad y flotación, se pueden separar arenas, grasas y aceites del AARR, respectivamente. Campos et al., (2007, p.145) en la decantación primaria se remueve sólidos de la mezcla líquida y con ello se reduce de DBO, DQO y sólidos sedimentables de forma mecánica. Según Song, William y Edyvean (2000), el grado de remoción de sólidos sedimentables es de un 95%.

2.7. Curtiembre Ceticuero

2.7.1. Datos estadísticos operacionales

2.7.1.1. Cuantificación de descargas líquidas y residuos sólidos en un proceso de 100 cueros de res salados.

La siguiente cuantificación tiene en promedio 15 días de duración desde la recepción de las pieles hasta la curtición del cuero para su comercialización. Esta cuantificación es cuando se procesa pieles bovinas, secas, saladas y con formulación típica.

La duración del proceso puede variar dependiendo del producto que se quiere obtener, de la cantidad de pieles a procesar y de los operarios de turno.

Tabla 6. Cuantificación de desechos líquidos y sólidos en una carga promedio quincenal de un procesamiento de 100 pieles de res saladas.

Días	Operación Unitaria	Descarga Líquida (L)		Residuos sólidos (kg)	
		AARR	Volumen	Residuo	Cantidad
1-4	Lavado y remojo	AARR 1: Sal, sangre, estiércol.	500	Sal sacudida, recorte de patas y cabeza.	50
5-6	Pelambre	AARR 2: Sulfuro, cal, pelos y sólidos.	1000	Pelo, grasa, epidermis y restos de piel apelambrada.	150
7	Descarnado	---	---	Grasa y carne (endodermis)	200
8-9	Desencalado y purga	AARR 3: Descargas alcalinas, amoniacaes con enzimas.	400	---	---
10-11	Piquelado y Curtido	AARR 4: Aguas ácidas con cromo y sal disuelta.	300	Restos de carnaza, virutas de cromo y recortes <i>wet blue</i>	140
12	Recurtido,	AARR 5: Aguas ácidas con restos de recurtientes	250	---	---
13	Tintura y engrase	AARR 6: Aguas ácidas con restos de grasa y anilinas.	250	Polvo esmerilado y recortes de <i>crust</i>	60
13-15	Acabado	---	---	Recortes de cuero tinturado	40
TOTAL			2700		640

Recopilado de Tigsi, 2013.

2.7.2. Marco Ambiental

2.7.2.1. AARR generados

En 2012, la consultora LACQUANALISIS, recogió muestras de las aguas residuales de las siguientes operaciones unitarias obteniéndose éstos resultados:

PARÁMETRO	UNIDAD	LIM. MAX.	2012		
			FECHA LAB. 03/07/2012 LACQUANALISIS S.A	FECHA LAB. 10/07/2012 LACQUANALISIS S.A.	FECHA LAB. 12/06/2012 LACQUANALISIS S.A.
			PROCESO PELAMBRE A	PROCESO CURTIDO B	PROCESO RECURTIDO C
pH**	UpH	5 a 9	13,58	3,02	3,67
DQO**	mg/l	500	65456	11969	18900
DBO5**	mg/l	250	22700	540	5480
Aceites y Grasas ***	mg/l	100	1330	32	300
Cromo hexavalente***	mg/l	0,5	<0,05	<0,05	<0,05
Caudal de descarga**	l/s	1,5 veces el caudal promedio del sistema de alcantarillado	6,67	1,1	3,15
Temperatura**	°C		13,9	25,9	35,0
Sulfatos***	mg/l	400	1118,00	29844,00	27750,00
Sulfuros***	mg/l	1,0	<0,30	<0,30	<0,30
Cromo Total***	mg/l	-----	10,80	2750,00	142,50
Sólidos Suspendidos**	mg/l	220	17850	264	380
Sólidos Sedimentables**	ml/l	20	200	32	10
Color**	Unid. Pt-Co	-----	3170	9825	7500
Material Flotante**	N/A	Ausencia	Presencia	Presencia	Presencia
Carbonatos**	mg/CO ₂	0,1	0,00	0,00	0,00

Figura 10. Análisis de parámetros de las aguas residuales de pelambre, curtido y recurtido en los años 2012.

Recopilado de: LACQUANALISIS, 2012.

2.7.2.2. Sistema de tratamiento de AARR realizado por Ceticuero

Ceticuero cuenta con un espacio para tratar las aguas residuales provenientes del proceso de pelambre, estas pasan por un tamiz para la remoción de sólidos gruesos y finos, sobre todo el pelo depilado de la piel. A continuación en un tanque se oxida el sulfuro a sulfato, finalmente es tratada por coagulación - floculación. El agua tratada es eliminada en la quebrada y los lodos son deshidratados y enviados al relleno sanitario.

2.8. Marco Legal

2.8.1. Reglamento a la ley de gestión ambiental

Los índices 23 y 24 en el capítulo cuarto del reglamento son artículos relacionados al proyecto de estudio.

2.8.2. Texto unificado de la legislación ambiental secundaria (TULSMA)

A continuación se despliega los artículos del TULSMA que guardan relación con el presente estudio.

Tabla 7. Artículos relacionados al proyecto de estudio en el TULSMA.

Artículo/Punto	Capítulo	Título	Libro
30, 31, 35	---	Título II: Políticas de residuos sólidos	Libro VI: "De la calidad ambiental"
48, 49 (literal a)	Capítulo II: Marco Institucional y Competencia	Título IV: Reglamento a la ley de gestión ambiental para la prevención y control de la contaminación ambiental	

Artículo/Punto	Capítulo	Título	Libro
Sección IV: Art. 120	Capítulo VII: Normas Ambientales	Título IV: Reglamento a la ley de gestión ambiental para la prevención y control de la contaminación ambiental	Libro VI: "De la calidad ambiental"
Sección V: Art. 122			
Anexo 1: Puntos: 4.2.1.1 ; 4.2.1.4; 4.2.1.5; 4.2.1.6; 4.2.1.11; 4.2.3.11	---	---	

2.8.3. Ordenanza municipal:

El GADMA puso en vigencia desde el 2006 la ordenanza municipal para la prevención y control de la contaminación ambiental ocasionada por las actividades agro-industriales, industriales, artesanales, domésticos y de servicio en el cantón Ambato.

Esta ordenanza establece los mecanismos para prevenir y controlar la contaminación ambiental (o el riesgo de producirla) debido a actividades agro-industriales, industriales, artesanales y de servicios. Así también, regula la calidad del aire, agua y suelo del cantón afectado por las emisiones contaminantes (Municipio de Ambato, 2006, p. 12). A continuación se presenta los artículos relacionados al presente estudio.

Tabla 8. Artículos relacionados al proyecto de estudio en la ordenanza municipal del GADMA.

Artículo	Capítulo	Título
5, 6	---	Primero
23, 53, 55, 56, 62	Capítulo II: De la carga contaminante	Segundo
Disposiciones transitorias: Primera	---	---

3. CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

La metodología utilizada fue experimental aplicada para la remoción de contaminantes del agua residual industrial de los procesos de remojo-pelambre, curtido y teñido de la curtiembre Ceticuero. Se realizó pruebas preliminares tales como relación volumen AARR/masa viruta, dimensionamiento del filtro, humedad óptima, selección de las distintas cantidades de masa de viruta a utilizarse y las concentraciones óptimas para la modificación química; con el fin de correr el diseño experimental factorial en las mejores condiciones.

3.1. Selección de parámetros y factores de estudio

Tomando en cuenta las propiedades de la viruta y los estudios científicos redactados en el capítulo anterior, en esta investigación se analizó la remoción de los siguientes contaminantes:

Tabla 9. Identificación de los contaminantes a remover.

Proceso	Parámetro	Proveniencia de las AARR	Comentario
Curtido	Cromo total	Proceso de curtición en donde se utilizó $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$	Posible remoción de iones de color y cromo por adsorción química debido a la propiedad anfótera de la viruta
Teñido	Color real	Proceso en donde se utilizó colorantes ácidos derivados de compuestos azoicos. Se optó por el color Acid Yellow17.	Posible remoción por adsorción química debido a la propiedad anfótera de la viruta
Ribera (remojo + pelambre)	Sólidos sedimentables	----	Posible remoción por absorción debido a las propiedades físicas de la viruta
	Aceites y grasas		

En los cuales, se tomó en cuenta los siguientes factores de estudio que posiblemente influyen en su grado de remoción:

Tabla 10. Factores de estudio seleccionados para cada uno de los procesos establecidos.

Proceso	Factor	Ronda experimental
Curtido	Masa viruta de cromo (kg)	Primera
	Modificación química con NaOH (% m/V)	
	pH del AARR	
	Tiempo de retención hidráulico (min)	Segunda
	Volumen del AARR (L)	Tercera
Teñido	Masa viruta de cromo (kg)	Primera
	Modificación química con H ₂ SO ₄ (% m/V)	
	pH del AARR	
	Tiempo de retención hidráulico (min)	Segunda
	Volumen del AARR (L)	Tercera
Ribera (remojo + pelambre)	Masa viruta de cromo (kg)	Primera
	Tiempo de retención hidráulico (min)	Segunda
	Volumen de AARR (L)	

3.2. Relación: volumen de AARR – masa de viruta de cromo

Para establecer un valor aproximado de la cantidad de viruta generada por volumen de AARR, se realizó cálculos para una corrida de 25 bandas procesadas, para lo cual:

- a) Se estableció nomenclaturas para cada relación volumen AARR/masa viruta de cada uno de los procesos.

Tabla 11. Nomenclatura de cada una de las AARR y la cantidad de viruta generada en un proceso de 25 bandas de res.

Parámetro	Símbolo
Promedio de masa total de viruta generada (kg).	Y
Volumen aproximado de AARR producido en el proceso de curtido (L).	X
Volumen aproximado de AARR producido en el proceso de teñido (L).	Z
Volumen aproximado de AARR producido en el proceso de remojo (L).	W
Volumen aproximado de AARR producido en el proceso de pelambre (L).	U

- b) Se realizó cinco ensayos para determinar la cantidad de viruta generada por cada 25 bandas de res sometidas al proceso de “rebajado”. Se obtuvo un promedio muestral de 33,17 kg de viruta (Y).
- c) Por otro lado, se pesó 30 bandas de res *wet blue* al azar, a humedad salida del proceso ($\approx 55\%$), para establecer su promedio muestral unitario el cual fue de 3,53 kg. Con dicho promedio, se pudo establecer el peso total aproximado que tendrían 25 bandas de res: 88,29 kg.
- d) Se estimó mediante la metodología utilizada en la curtiembre, el volumen de AARR que se generó en cada uno de los procesos.

Proceso de curtido

En los bombos se vierte un volumen de solución de curtido (litros) equivalente al 90% del total de masa (kg) de las bandas de res a procesar. Por lo tanto, el volumen de entrada al bombo fue de 79,46 L, de dicho volumen, el 20% fue retenido en las bandas de cuero por absorción por lo que el volumen de agua residual de curtido fue de 63,57 L (X).

Proceso de teñido

En los bombos se vierte un volumen de solución de teñido (litros) equivalente al 70% del total de masa (kg) de las bandas de res a procesar. Por lo tanto, el volumen de entrada al bombo fue de 61,80 L, de dicho volumen, el 10% fue retenido en las bandas de cuero por absorción por lo que el volumen de agua residual de teñido fue de 55,62 L (**Z**).

Proceso de ribera

El proceso de ribera está compuesto por dos sub-procesos: remojo y pelambre, para la determinación del volumen de AARR de remojo, se hicieron 10 experimentos para encontrar el volumen que ocupa una banda de res. Se procedió de la siguiente manera: en un cilindro de un área de 1660 cm² se colocó la banda de res y se midió la altura ocupada por la misma, se realizó el mismo procedimiento para 10 bandas, se calculó el volumen de cada uno y se estableció un promedio igual a 9650 cm³.

Como paso siguiente, se midió el volumen total de un tanque que ocupaba 500 bandas en remojo. Se estimó el volumen que ocupaba las 500 bandas (4,82 m³). Con la diferencia de estos dos valores, se calculó el volumen de agua residual generado en 500 bandas, finalmente se estableció el volumen de agua residual generado por 25 bandas.

Tabla 12. Volumen de AARR de remojo producido en 25 bandas de res.

Parámetro	Medida
Volumen total del tanque de remojo conteniendo 500 bandas de res	6,58 m ³
Volumen ocupado por 500 bandas de res	4,82 m ³
Volumen de agua residual: $V_T - V_{500 \text{ bandas}}$	1,76 m ³
Volumen de agua residual para un proceso de 25 bandas de res	88,00 L

El 40% de los 88 litros fue retenido en las bandas de cuero por absorción obteniéndose 52,80 L agua residual de remojo (**W**).

Para el proceso de pelambre, en los bombos se vierte un volumen de solución de pelambre (litros) equivalente al 550% del total de masa (kg) de las bandas de res a procesar. Por lo tanto, el volumen de entrada al bombo fue de 485,60 L. El 40% fue retenido en las bandas de cuero por absorción el cual dio un agua residual de pelambre de 291,36 L (**U**).

- e) Con la cantidad de volumen de AARR producido en cada proceso y la cantidad de viruta calculada, se pudo establecer la relación volumen AARR/masa viruta.

Tabla 13. Relación entre el volumen del AARR y la cantidad de viruta generada por proceso.

Proceso	Volumen del AARR por cada masa de viruta generada (L/kg)	Relación
Curtido	1,91	(X/Y)
Teñido	1,67	(Z/Y)
Ribera	10,37	(W+U/Y)

- a. Para calcular la relación de cada proceso se consideró que cada uno de las AARR tiene una densidad aproximada al del agua. En el proceso de ribera, se determinó el aporte porcentual de cada uno de sus subprocesos: 85% de AARR de pelambre y 15% de AARR de ribera.

Los valores obtenidos en este punto dependen de varios factores como la manipulación del operario, usos finales del cuero y el tipo de metodología utilizada en el proceso.

3.3. Metodología experimental: diseño y construcción del filtro

Para filtrar el AARR, la viruta se sostuvo en un soporte, para este caso se utilizó tuberías de desagüe PVC. En la construcción del filtro, se realizaron tres rondas experimentales que se detallan a continuación:

3.3.1. Primera ronda experimental

Para la construcción del filtro experimental, se requirió los siguientes materiales:

Tabla 14. Descripción de materiales utilizados en la construcción del filtro para la primera ronda experimental.

Materiales	Características	Uso
Tubo PVC	6 m de altura	Soporte a la viruta de cromo
Tapón hembra PVC	Diámetro igual al tubo PVC con nueve perforaciones distribuidas espacialmente	Salida del filtro del AARR tratada
Tela tamiz "velo de novia"	Tela tamiz con diámetros menores a 0,10 cm	Evita el escape de viruta con el AARR tratada
Pedazo de madera	Dimensiones de 100x40cm	Mantiene al tubo PVC suspendido en el aire y en forma vertical
Cuerda de nylon industrial	3,4 mm de diámetro, doble trenzado	Sujeta el tubo PVC al pedazo de madera
Envase plástico	Ø =22 cm; h= 20 cm	Recepción del AARR filtrada

Para determinar el diámetro y altura del filtro, se midió las cantidades que tendría la viruta de cromo. Se realizó ensayos de filtración basados en las relaciones volumen AARR/masa viruta establecidos en un tubo PVC de 11 cm

de diámetro con el fin de establecer las cantidades de viruta óptima y volumen de AARR necesario para los análisis de laboratorio. Se obtuvo:

Tabla 15. Cantidades óptimas de viruta para cada uno de los procesos.

Proceso	Cantidad de viruta de cromo (kg)	Volumen correspondiente a filtrar (L)	Volumen de AARR post-filtrado (L)	Volumen mínimo para análisis de laboratorio (L) (ver punto 3.7.2.)
Curtido	0,80	0,99	0,53	0,50
	0,50		0,68	
	0,20		0,77	
Teñido	0,80	0,83	0,50	0,50
	0,50		0,62	
	0,20		0,71	
Ribera	0,13	1,03	0,99	1,00
	0,11		0,99	
	0,09		1,00	
	0,07		1,00	

Con las cantidades de viruta óptima establecidas, se probó en tubos PVC de diferentes diámetros (5, 7,5, 11 y 16 cm) con una altura definida de un metro. Se descartó las dimensiones 11 y 16 cm para los tres procesos debido a que sus dimensiones eran demasiado grandes para las diferentes cantidades de masa y volumen determinados anteriormente. Para el diámetro de 5 cm, se dificultó verter las cantidades de viruta de los procesos de curtido y teñido, para el proceso de ribera no hubo inconveniente por la poca cantidad de viruta establecida. Por consiguiente, se definió las siguientes dimensiones del filtro:

Tabla 16. Dimensiones del filtro para los diferentes procesos con sus respectivas cantidades de viruta y volumen de AARR.

Proceso	Diámetro PVC (cm)	Altura tubo PVC (m)	Cantidad de viruta de cromo (kg)	Volumen de AARR entrante (L)
Curtido	7,50	1,00	0,20	0,99
			0,50	
			0,80	
Teñido	7,50	1,00	0,20	0,83
			0,50	
			0,80	
Ribera	5,00	1,00	0,13	1,03
			0,11	
			0,09	
			0,07	

Los volúmenes de entrada del AARR fueron aproximados a un entero.

La construcción del filtro se realizó de la siguiente manera:

- Se realizó nueve perforaciones en el tapón hembra de diámetro 0,7 cm, las perforaciones estaban dispuestas proporcionalmente por toda la superficie.
- El tapón se enroscó con la parte “hembra” del tubo, en donde anteriormente fue dispuesta la tela tamiz en la parte interna del tapón.
- El tubo PVC fue suspendido verticalmente a 30 cm del suelo al ser sujetado a la madera por medio de la cuerda industrial (ver figura 11).

Para la operación del filtro, se vertió todo el AARR y se esperó a que el AARR caiga en el recipiente que se encontraba debajo del tubo suspendido.

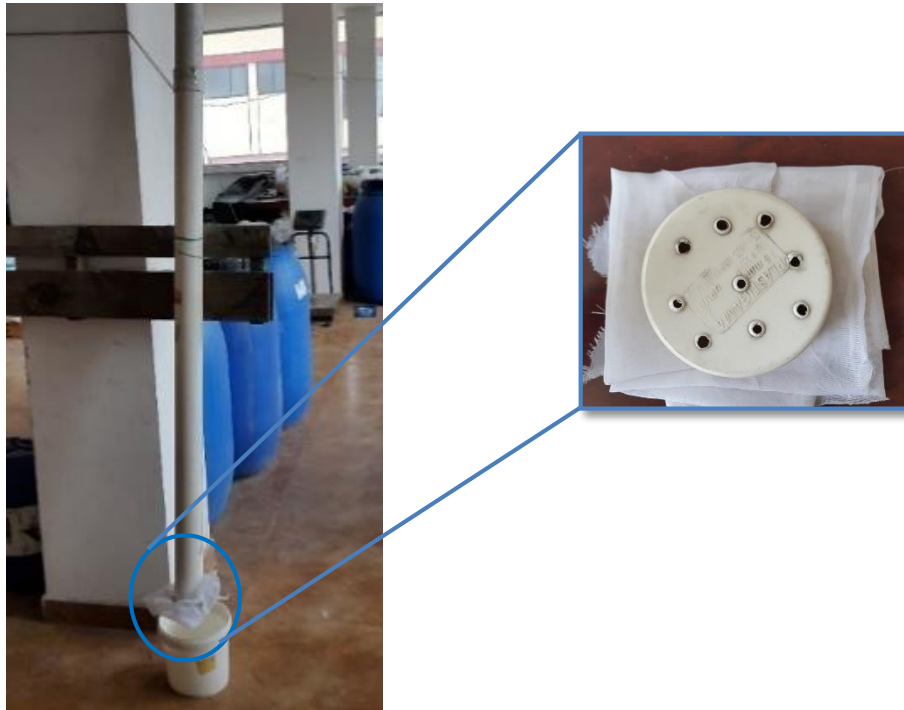


Figura 11. Filtro suspendido a 30 cm del suelo sostenido por la cuerda de nylon amarrada a una columna de construcción con sus respectivos materiales descritos.

a. Se visualiza una ampliación del tapón hembra perforado con la respectiva tela tamiz en su interior

3.3.2. Segunda y tercera ronda experimental

Dependiendo de las relaciones volumen AARR/masa viruta (ver punto 3.2.), se dispuso dos técnicas para fijar tiempos de retención hidráulico a los ensayos experimentales. La metodología de caudal controlado se dispuso si el volumen de la viruta era mayor al volumen del AARR que le correspondía, caso contrario, se optó por la técnica de empozamiento. En los procesos de curtido y

teñido, se tuvo un volumen de 1877,22 cm³ en 0,5 kg, para el proceso de ribera se tuvo un volumen de 375,12 cm³ en 0,1 kg.

Por consiguiente, con un volumen de 1000 cm³ del AARR, se utilizó empozamiento en el proceso de ribera y regulador de caudal para los procesos de curtido y teñido.

3.3.2.1. Control de caudal

A los materiales establecidos para la primera ronda experimental, se añadió:

Tabla 17. Materiales extra utilizados para la construcción del filtro de la segunda y tercera ronda experimental que funciona con la metodología de caudal controlado.

Materiales	Características	Uso
Botella plástica PET	3 litros de capacidad	Permite la entrada del AARR al filtro
2 tapones hembra PVC	Diámetro de 7,5 cm con nueve perforaciones distribuidas espacialmente	Conectan los dos tubos y distribuyen proporcionalmente el AARR en toda la viruta
Regulador de caudal	Resistente, accesible y práctico	Controla el caudal de entrada del AARR para establecer diferentes tiempos de retención hidráulico
Tubo PVC	Diámetro de 7,5 cm, de una altura de 40cm	Soporte para sostener y poner de forma vertical el embudo casero
Cinta de embalaje	---	Cierre hermético entre las tapas "hembras"

Para determinar los tiempos de retención hidráulico requeridos, se utilizó el filtro construido en la primera ronda experimental, en base a los diferentes caudales de entrada (ver figura 12).



Figura 12. Regulador de flujo: válvula de esfera para agua 7 ¼ mm.

Con los datos recolectados de los ensayos preliminares, se optó por los siguientes caudales de entrada (ver punto 3.6.2.):

Tabla 18. Distintos caudales de entrada fijados para la obtención de los tiempos de retención hidráulico requeridos.

Proceso	Caudal de entrada (\bar{x}) (mL/min)	TRH (\bar{x}) (min)
Curtido	2602,10	2
	1583,20	4
	855,46	6
	265,93	8
	134,46	10
	64,26	15
Teñido	1583,20	2
	529,60	4
	265,93	6
	134,46	8
	25,00	15
	6,32	30

Para la construcción del filtro se realizó:

- A los dos tapones hembra se les trató de la misma manera que en la primera ronda.

- Se unió los dos tapones perforados con cinta de embalaje para posteriormente conectar a los dos tubos (ver figura 13).
- Se cortó la base de la botella para simular un embudo casero, en la boca de la misma se colocó el regulador de flujo, este último permitió regular los caudales (ver figura 13).
- Finalmente la botella se colocó en la parte superior del tubo de 40 cm de tal manera que el regulador de flujo se encuentre en el interior (ver figura 13).

En la operación del filtro se alimentó el AARR, transcurrido el TRH se recogió el agua tratada.



3.3.2.2. Empozamiento

A los materiales utilizados en la primera ronda experimental, se añadió dos tapones hembra no perforadas de diámetros 5cm.

El funcionamiento y operación del filtro fue:

- El tapón hembra se enroscó en uno de los lados del tubo PVC.
- Se introdujo la viruta y el AARR en el filtro, se tapó el filtro con el segundo tapón hembra para evitar que el AARR escape ya que seguidamente se colocó el filtro en forma horizontal.
- Al terminar el TRH se colocó el tubo en sentido vertical.
- Se destapó uno de los extremos del tubo y se colocó un tapón hembra perforado (con su respectiva tela tamiz) para evacuar el AARR tratada.

3.4. Selección de las concentraciones óptimas para la modificación química de la viruta de cromo

3.4.1. Proceso de curtido

Para modificar la viruta se realizaron pruebas con soluciones con de NaOH de seis concentraciones (0,1 a 0,6% m/V).

Para tratar químicamente la viruta se vertió un litro de la solución de NaOH de los diferentes porcentajes en un recipiente de plástico de cinco litros de capacidad. A continuación se colocó la cantidad de viruta proporcional al volumen de solución en donde se utilizó la relación de 8 mL de solución por cada gramo de viruta seca. Se mezcló y dejó reposar 24 horas. Finalmente, se escurrió la solución y se dejó secar a temperatura ambiente hasta llegar a la humedad a la que sale del proceso de rebajado (50-55%).

Para obtener los pHs finales de cada una de las virutas modificadas, se procedió a verter 15 mL de agua ultra purificada en una probeta de 20 mL junto a un gramo de viruta, se agitó y se dejó reposar cinco minutos. Los resultados se describen en la tabla 37 en el siguiente capítulo.

Con las virutas modificadas a las concentraciones descritas, se filtró un litro de AARR de curtido a pH de 3,95 en 0,5 kg de viruta modificada en el filtro establecido (ver punto 3.3.1.).

En la figura 18 se observa el agua filtrada para las diferentes concentraciones de NaOH.

Las sales de cromo III tienen coloración verde oscura, mientras más concentrada esté la solución, más saturado el color. Para determinar cuál es el tratamiento más eficiente se comparó visualmente cada agua tratada en el filtro, donde se obtuvo que las mayores remociones de cromo fueron a concentraciones de 0,3 y 0,4 % m/V por lo que para los ensayos experimentales (ver punto 3.6.1.1.) se utilizó estas soluciones de NaOH.

La explicación de descartar las demás concentraciones se presentan en el siguiente capítulo.

3.4.2. Proceso de teñido

Inicialmente se hicieron pruebas utilizando soluciones de H_2SO_4 con seis concentraciones (0,1 a 0,6% m/V).

Para tratar químicamente la viruta, se vertió un litro de la solución de las diferentes concentraciones de H_2SO_4 en un recipiente de plástico de cinco litros de capacidad. Posteriormente se realizó el mismo procedimiento que a la resina modificada con NaOH.

Los resultados obtenidos se describen en la tabla 38 en el siguiente capítulo

Con las virutas modificadas a las concentraciones descritas, se filtró un litro de AARR de teñido a pH de 3,81 en 0,5 kg de viruta modificada (ver punto 3.3.1.).

En la figura 19 se observa el agua filtrada para las diferentes concentraciones de H_2SO_4 .

El grado de saturación del color del AARR de teñido expresa el grado de concentración de iones de anilina, se tomó la concentración de 0,1% pues demostró la mejor remoción de color. Por otro lado, se escogió la concentración 0,50% para dar enriquecimiento al diseño factorial ya que es probable que los resultados obtenidos de 0,2 a 0,4% sean estadísticamente iguales a la primera concentración (0,1 % m/V).

La explicación de descartar las demás concentraciones se explican en el siguiente capítulo.

3.5. Humedad óptima

La humedad juega un papel importante en el grado de absorción y adsorción de un contaminante. Por esto, se realizó pruebas a diez distintos porcentajes de humedad (0; 7,25; 14,51; 21,77; 29,03; 36,29; 43,55; 50,81; 58,79 y 72,70%) con el fin de establecer los valores óptimos de humedad a las cuales la viruta (modificada o no) debe ir en cada uno de los procesos para el diseño experimental factorial.

Se realizó las filtraciones con la cantidad de viruta de cromo calculada (ver punto 3.3.1.) y con una concentración de 0,3% m/V NaOH o 0,1% m/V H_2SO_4 , según el caso (ver punto 3.4).

En la figura 14 se muestra las fotografías de un litro de agua filtrada utilizando 0,5 kg de viruta modificada a 0,3% m/V NaOH.

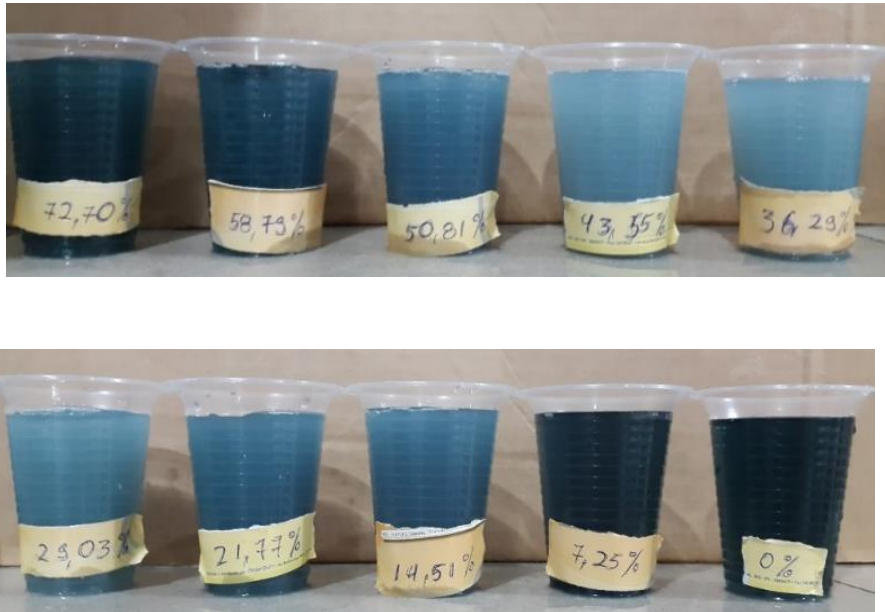


Figura 14. Agua de curtido filtrada en viruta con diferente porcentaje de humedad.

La humedad de la viruta influye en el nivel de remoción del contaminante, con humedades de 29,43, 36,29 y 43,55% se obtuvo la mayor eficiencia por lo que se consideró estos valores para los ensayos del diseño factorial.

En el figura 15 para el proceso de teñido, se muestra las fotografías de un litro de agua filtrada utilizando 0,5 kg de viruta modificada a 0,1% m/V H_2SO_4 .



Figura 15. Agua de teñido filtrada en viruta con diferente porcentaje de humedad.

Como se puede observar en la figura 15, las humedades óptimas coinciden con las del proceso de curtido.

En la figura 16, para el proceso de ribera, se muestra las fotografías de un litro de agua filtrada utilizando 0,1 kg de viruta no modificada.

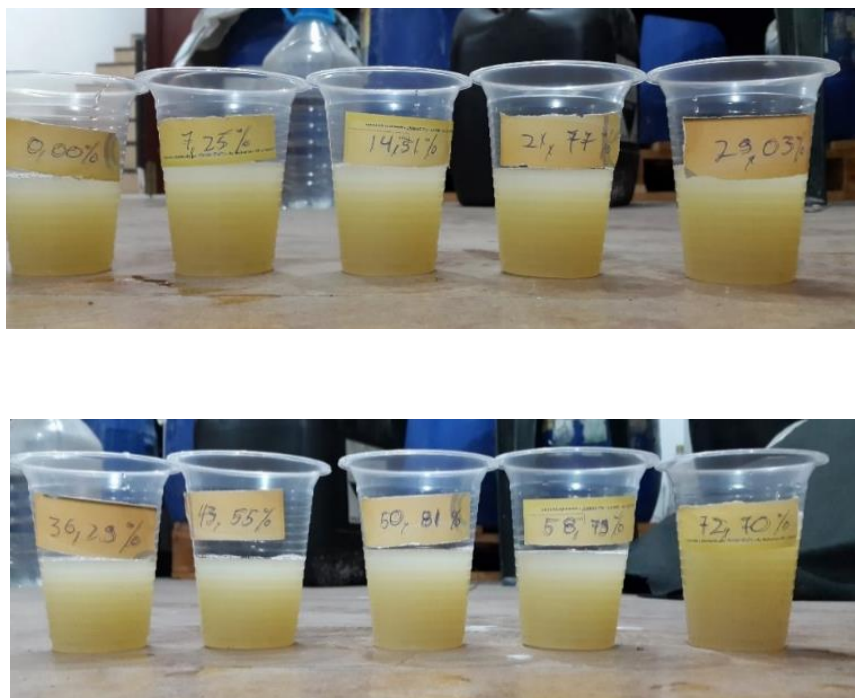


Figura 16. Agua de ribera filtrada en viruta con diferente porcentaje de humedad.

En la figura 16 no se pueden distinguir el grado de remoción por comparación visual de los parámetros de estudio puesto que la coloración es semejante. Razón por la que se trabajó con una humedad a la cual sale del proceso de rebajado (50-55%).

3.6. Metodología para el diseño experimental factorial

Se realizó corridas experimentales para determinar el grado de remoción de los diferentes contaminantes con sus respectivas variables de estudio establecidos en puntos anteriores. En el caso de los procesos de curtido y teñido, se

pretende adsorber solo los iones de cromo III y color respectivamente por lo que estas AARR se tamizaron previamente para eliminar sólidos suspendidos que suelen encontrarse en este tipo de AARR, con el fin de evitar taponamientos en el regulador del caudal establecido para la segunda ronda experimental.

El AARR del proceso de ribera no se tamizó ya que uno de los contaminantes de estudio fue sólidos sedimentables el cual podría desfigurar el real grado de remoción de la viruta. Su no tamizado no fue inconveniente en los tiempos de retención pues, como quedó establecido en el punto 3.3.2. la forma de retener el AARR en el filtro fue por la técnica del empozamiento.

3.6.1. Primera ronda experimental

3.6.1.1. Diseño experimental factorial para proceso de curtido

El diseño factorial elegido para el proceso de curtido fue un diseño 3x3x2, se requirió que el AARR entre al filtro con sus iones de cromo III en solución, por lo que en el factor "pH del AARR" se escogió como nivel superior a la cifra 5,90 puesto que desde el pH 6 el cromo empieza a precipitar como $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Tabla 19. Descripción de los parámetros estadísticos seleccionados para el proceso de curtido en la primera ronda experimental.

Factores (variables)		Masa viruta de cromo (<i>i</i>) (kg)	M.Q. con Na(OH) (<i>j</i>) (% m/V)	pH del AARR (<i>k</i>)
Niveles	-1	0,20 (<i>i</i> =1)	0,30 (<i>j</i> =1)	3,95 (<i>k</i> =1)
	0	0,50 (<i>i</i> =2)	0,40 (<i>j</i> =2)	---
	+1	0,80 (<i>i</i> =3)	Sin Modificación (<i>j</i> =3)	5,90 (<i>k</i> =2)

Se estableció entonces, el siguiente diseño:

Tabla 20. Diseño experimental factorial con dos réplicas para el proceso de curtido en la primera ronda experimental.

M.Q. Na(OH) (% m/V)		0,30		0,40		No	
		3,95	5,90	3,95	5,90	3,95	5,90
Masa viruta de cromo (kg)	0,20	Cr ₁₁₁	Cr ₁₁₂	Cr ₁₂₁	Cr ₁₂₂	Cr ₁₃₁	Cr ₁₃₂
		Cr ₁₁₁	Cr ₁₁₂	Cr ₁₂₁	Cr ₁₂₂	Cr ₁₃₁	Cr ₁₃₂
		Cr ₁₁₁	Cr ₁₁₂	Cr ₁₂₁	Cr ₁₂₂	Cr ₁₃₁	Cr ₁₃₂
	0,50	Cr ₂₁₁	Cr ₂₁₂	Cr ₂₂₁	Cr ₂₂₂	Cr ₂₃₁	Cr ₂₃₂
		Cr ₂₁₁	Cr ₂₁₂	Cr ₂₂₁	Cr ₂₂₂	Cr ₂₃₁	Cr ₂₃₂
		Cr ₂₁₁	Cr ₂₁₂	Cr ₂₂₁	Cr ₂₂₂	Cr ₂₃₁	Cr ₂₃₂
	0,80	Cr ₃₁₁	Cr ₃₁₂	Cr ₃₂₁	Cr ₃₂₂	Cr ₃₃₁	Cr ₃₃₂
		Cr ₃₁₁	Cr ₃₁₂	Cr ₃₂₁	Cr ₃₂₂	Cr ₃₃₁	Cr ₃₃₂
		Cr ₃₁₁	Cr ₃₁₂	Cr ₃₂₁	Cr ₃₂₂	Cr ₃₃₁	Cr ₃₃₂

a. La simbología utilizada es de carácter estadístico. Para Cr_{ijk}, el primer subíndice que acompaña a Cr representa la “masa viruta de cromo”, el segundo subíndice la “modificación química” y el tercer subíndice el factor “pH del AARR”; todos con sus respectivos niveles.

3.6.1.2. Diseño experimental factorial para proceso de teñido.

El diseño factorial elegido para el proceso de teñido fue un diseño 3x3x2, el mismo se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 21. Descripción de los parámetros estadísticos seleccionados para el proceso de teñido en la primera ronda experimental.

Factores (variables)		Masa viruta de cromo (<i>i</i>) (kg)	M.Q. con H ₂ SO ₄ (<i>j</i>) (% m/V)	pH del AARR (<i>k</i>)
Niveles	-1	0,20 (<i>i</i> =1)	0,10 (<i>j</i> =1)	3,81 (<i>k</i> =1)
	0	0,50 (<i>i</i> =2)	0,50 (<i>j</i> =2)	----
	+1	0,80 (<i>i</i> =3)	Sin Modificación (<i>j</i> =3)	2,10 (<i>k</i> =2)

Se estableció entonces, el siguiente diseño:

Tabla 22. Diseño experimental factorial con dos réplicas para el proceso de teñido en la primera ronda experimental.

M.Q. H ₂ SO ₄ (% m/V)		0,10		0,50		No	
pH del AARR		3,81	2,10	3,81	2,10	3,81	2,10
Masa viruta de cromo (kg)	0,20	C ₁₁₁	C ₁₁₂	C ₁₂₁	C ₁₂₂	C ₁₃₁	C ₁₃₂
		C ₁₁₁	C ₁₁₂	C ₁₂₁	C ₁₂₂	C ₁₃₁	C ₁₃₂
		C ₁₁₁	C ₁₁₂	C ₁₂₁	C ₁₂₂	C ₁₃₁	C ₁₃₂
	0,50	C ₂₁₁	C ₂₁₂	C ₂₂₁	C ₂₂₂	C ₂₃₁	C ₂₃₂
		C ₂₁₁	C ₂₁₂	C ₂₂₁	C ₂₂₂	C ₂₃₁	C ₂₃₂
		C ₂₁₁	C ₂₁₂	C ₂₂₁	C ₂₂₂	C ₂₃₁	C ₂₃₂
	0,80	C ₃₁₁	C ₃₁₂	C ₃₂₁	C ₃₂₂	C ₃₃₁	C ₃₃₂
		C ₃₁₁	C ₃₁₂	C ₃₂₁	C ₃₂₂	C ₃₃₁	C ₃₃₂
		C ₃₁₁	C ₃₁₂	C ₃₂₁	C ₃₂₂	C ₃₃₁	C ₃₃₂

a. La letra “C” simboliza color real. De igual manera, la digitalización utilizada es de carácter estadístico. Los subíndices tienen el mismo significado que en la tabla 20.

3.6.1.3. Diseño experimental factorial para proceso de ribera (remojo y pelambre)

El diseño factorial elegido para el proceso de ribera fue un diseño experimental simple con una variable de estudio:

Tabla 23. Descripción del parámetro estadístico seleccionado para el proceso de ribera en su primera ronda experimental.

Factores (variables)		Masa viruta de cromo (i) (kg)
Niveles	-1	0,07 ($i=1$)
	-0	0,09 ($i=2$)
	+0	0,11 ($i=3$)
	+1	0,13 ($i=4$)

Se estableció entonces, el siguiente diseño:

Tabla 24. Diseño experimental factorial con dos réplicas para el proceso de ribera en la primera ronda experimental

Masa viruta de cromo (kg)		0,07		0,09		0,11		0,13	
SSed _i (mL/L) AyG _i (mg/L)	Corrida	SSed ₁	AyG ₁	SSed ₂	AyG ₂	SSed ₃	AyG ₃	SSed ₄	AyG ₄
	Réplica 1	SSed ₁	AyG ₁	SSed ₂	AyG ₂	SSed ₃	AyG ₃	SSed ₄	AyG ₄
	Réplica 2	SSed ₁	AyG ₁	SSed ₂	AyG ₂	SSed ₃	AyG ₃	SSed ₄	AyG ₄

a. El porcentaje de aportación de las dos aguas que componen al proceso de ribera (pelambre y remojo) fueron descritos en el punto 3.2. Por otro lado, la digitalización utilizada es de carácter estadístico, para SS_{ed} y AyG_i , el subíndice representa a “masa viruta de cromo” en sus distintos niveles.

3.6.2. Segunda ronda experimental

La segunda ronda experimental trató sobre la adición de nuevas variables de experimentación con la mejor corrida estadísticamente comprobada en cada una de los diseños experimentales realizados en la primera ronda experimental.

3.6.2.1. Diseño experimental factorial para proceso de curtido

En la segunda ronda se añadió como nueva variable, para una óptima remoción del contaminante; el tiempo de retención hidráulico (cuya metodología fue descrita en el punto 3.3.2.1.). Las nuevas variables de estudio con sus respectivos niveles fueron:

Tabla 25. Descripción del parámetro estadístico seleccionado para el proceso de curtido en la segunda ronda experimental.

Factores (variables)		Tiempo de retención hidráulico (i) (min)
Niveles	-3	1,20 (Libre) ($i=1$)
	-2	2,00 ($i=2$)
	-1	4,00 ($i=3$)
	0	6,00 ($i=4$)
	+1	8,00 ($i=5$)
	+2	10,00 ($i=6$)
	+3	15,00 ($i=7$)

Por lo tanto, el diseño experimental quedó:

Tabla 26. Diseño experimental factorial con dos réplicas para el proceso de curtido en la segunda ronda experimental

TRH (min)		Libre	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	15,00
Cr _i (ppm)	Corrida	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄	Cr ₅	Cr ₆	Cr ₇
	Réplica 1	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄	Cr ₅	Cr ₆	Cr ₇
	Réplica 2	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄	Cr ₅	Cr ₆	Cr ₇

a. La simbología utilizada es de carácter estadístico, para Cr_i, el dígito que acompaña a Cr representa a “tiempo de retención hidráulico” en sus distintos niveles.

3.6.2.2. Diseño experimental factorial para proceso de teñido.

A la mejor corrida del diseño experimental de la primera ronda de teñido, se añadió como nueva variable de estudio al tiempo de retención hidráulico:

Tabla 27. Descripción del parámetro estadístico seleccionado para el proceso de teñido en su segunda ronda experimental.

Factores (variables)		Tiempo de retención hidráulico (i) (min)
Niveles	-3	0,60 (Libre) (i=1)
	-2	2,00 (i=2)
	-1	4,00 (i=3)
	0	6,00 (i=4)
	+1	8,00 (i=5)
	+2	15,00 (i=6)
	+3	30,00 (i=7)

Por lo tanto, el diseño experimental es:

Tabla 28. Diseño experimental factorial con dos réplicas para el proceso de teñido en la segunda ronda experimental.

TRH (min)		Libre	2 ,00	4,00	6,00	8,00	10,00	15,00
Color real _i (Pt/Co)	Corrida	Color ₁	Color ₂	Color ₃	Color ₄	Color ₅	Color ₆	Color ₇
	Réplica 1	Color ₁	Color ₂	Color ₃	Color ₄	Color ₅	Color ₆	Color ₇
	Réplica 2	Color ₁	Color ₂	Color ₃	Color ₄	Color ₅	Color ₆	Color ₇

a. La simbología utilizada es de carácter estadístico, para Color_i, el subíndice que acompaña a “Color” representa el “tiempo de retención hidráulico” en sus distintos niveles.

3.6.2.3. Diseño experimental factorial para proceso de ribera (remojo y pelambre)

A la mejor corrida del diseño experimental de la primera ronda se le añadió el tiempo de retención hidráulico y volumen del agua residual. Con la adición del factor “volumen del AARR”, se estableció la máxima capacidad de remoción que tiene la viruta al variar la carga inicial del contaminante. Con lo que se tiene:

Tabla 29. Descripción de los parámetros estadísticos seleccionados para el proceso de ribera en su segunda ronda experimental.

Factores (variables)		Volumen del AARR (i) (L)	Tiempo de retención hidráulico (j) (min)
Niveles	-1	1,00 ($i=1$)	0,50 (Libre) ($j=1$)
	0	1,15 ($i=2$)	2,00 ($j=2$)
	+1	1,30 ($i=3$)	5,00 ($j=3$)

Por lo tanto, su diseño experimental quedó:

Tabla 30. Diseño experimental factorial con dos réplicas para el proceso de ribera en la segunda ronda experimental

TRH (min)		Libre		2,00		5,00	
Volumen del AARR (L)	1,00	AyG ₁₁	Ssed ₁₁	AyG ₁₂	Ssed ₁₂	AyG ₁₃	Ssed ₁₃
		AyG ₁₁	Ssed ₁₁	AyG ₁₂	Ssed ₁₂	AyG ₁₃	Ssed ₁₃
		AyG ₁₁	Ssed ₁₁	AyG ₁₂	Ssed ₁₂	AyG ₁₃	Ssed ₁₃
	1,15	AyG ₂₁	Ssed ₂₁	AyG ₂₂	Ssed ₂₂	AyG ₂₃	Ssed ₂₃
		AyG ₂₁	Ssed ₂₁	AyG ₂₂	Ssed ₂₂	AyG ₂₃	Ssed ₂₃
		AyG ₂₁	Ssed ₂₁	AyG ₂₂	Ssed ₂₂	AyG ₂₃	Ssed ₂₃
	1,30	AyG ₃₁	Ssed ₃₁	AyG ₃₂	Ssed ₃₂	AyG ₃₃	Ssed ₃₃
		AyG ₃₁	Ssed ₃₁	AyG ₃₂	Ssed ₃₂	AyG ₃₃	Ssed ₃₃
		AyG ₃₁	Ssed ₃₁	AyG ₃₂	Ssed ₃₂	AyG ₃₃	Ssed ₃₃

a. La simbología utilizada es de carácter estadístico, para Ssed_i y AyG_i, el primer subíndice representa a “volumen de AARR” y el segundo subíndice representa a “tiempo de retención hidráulico”; en sus distintos niveles.

3.6.3. Tercera ronda experimental

En la tercera ronda experimental se determinó la capacidad máxima de remoción que tiene la viruta en las mejores condiciones al variar la carga inicial del contaminante, sin disminuir el porcentaje de remoción obtenido en la segunda ronda experimental. Para el proceso de ribera, este tema ya fue tratado en la segunda ronda experimental.

3.6.3.1. Diseño experimental factorial para proceso de curtido

En las mejores condiciones establecidas, se dio los siguientes volúmenes de AARR:

Tabla 31. Descripción del parámetro estadístico seleccionado para el proceso de curtido en la tercera ronda experimental.

Factores (variables)	Volumen de AARR (<i>i</i>) (L)	
Niveles	-2	1,00 (<i>i</i> =1)
	-1	1,10 (<i>i</i> =2)
	+1	1,20 (<i>i</i> =3)
	+2	1,30 (<i>i</i> =4)

Por lo tanto, el diseño experimental es:

Tabla 32. Diseño experimental factorial con dos réplicas para el proceso de curtido en la tercera ronda experimental.

Volumen del AARR (L)		1,00	1,10	1,20	1,30
Cr _i (ppm)	Corrida	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
	Réplica 1	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
	Réplica 2	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄

a. La simbología utilizada es de carácter estadístico, para Cr_i, el dígito que acompaña a Cr representa a “volumen del AARR” en sus distintos niveles.

3.6.2.2. Diseño experimental factorial para proceso de teñido

En las mejores condiciones establecidas, se dio los siguientes volúmenes de AARR:

Tabla 33. Descripción del parámetro estadístico seleccionado para el proceso de teñido en la tercera ronda experimental.

Factores (variables)		Volumen de AARR (<i>i</i>)
Niveles	-2	1 L (<i>i</i> =1)
	-1	1,15 L (<i>i</i> =2)
	+1	1,30 L (<i>i</i> =3)
	+2	1,45 L (<i>i</i> =4)

Por lo tanto, el diseño experimental es:

Tabla 34. Diseño experimental factorial con dos réplicas para el proceso de teñido en la tercera ronda experimental

Volumen del AARR (L)		1,00	1,15	1,30	1,45
Color real i (Pt/Co)	Corrida	Color ₁	Color ₂	Color ₃	Color ₄
	Réplica 1	Color ₁	Color ₂	Color ₃	Color ₄
	Réplica 2	Color ₁	Color ₂	Color ₃	Color ₄

a. La digitalización utilizada es de carácter estadístico, la simbología tiene el mismo significado que en la tabla 32.

3.7. Metodología de muestreo de las AARR para análisis pre/post-filtrado

3.7.1. Plan de muestreo

La toma de muestras se realizó en diferentes días debido a que el agua provenía de tres procesos diferentes (ribera, curtido y teñido), dichos procesos pertenecieron a una misma corrida del procesamiento de cueros.

En el primer día se recogió el agua mezclada de pelambre y remojo, en proporciones de 85 y 15% respectivamente, en el quinto día el agua proveniente del baño de curtido y en el octavo día el agua del proceso de teñido.

Los ensayos experimentales, expresados en los diseños factoriales de los puntos 3.6.1., 3.6.2. y 3.6.3., se realizaron en las instalaciones del laboratorio de cuero y textil de la empresa Anderquim.

3.7.2. Representatividad de las muestras pre/post-filtradas para sus respectivos análisis

Para obtener una muestra representativa se utilizó las normas INEN 2176:1998 “Agua. Calidad del agua. Muestreo. Técnicas de muestreo”; INEN 2169:1998 “Calidad de agua. Muestreo. Manejo y conservación de muestras” e INEN 2226:2000 “Calidad de agua. Muestreo. Diseño de los programas de muestreo” en las cuales se optó por recoger muestras puntuales (individuales).

Los análisis de remoción de contaminantes se realizaron en el laboratorio LABCESTTA, para lo cual solicitaron los volúmenes de muestra mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 35. Volumen necesario para los análisis de laboratorio de cada uno de los ensayos experimentales realizados en los tres tipos de aguas residuales descritos.

Tipo de AARR	Volumen representativo para análisis
Curtido	Medio litro por cada análisis de cromo total
Teñido	Medio litro por cada análisis de color real
Ribera (remojo + pelambre)	Un litro por cada análisis de sólidos sedimentables, aceites y grasas

3.7.3. Técnica de muestreo, preservación, transporte e identificación de las muestras de AARR pre/post-filtradas

La recolección, preservación, transporte e identificación de las muestras así como los materiales utilizados en estos procedimientos, se basaron en las recomendaciones especificadas en las normas:

- INEN 2176:1998 “Agua. Calidad del Agua. Muestreo. Técnicas de Muestreo”;
- INEN 2169:1998 “Calidad de Agua. Muestreo. Manejo y Conservación de muestras” e
- INEN 2226:2000 “Calidad de Agua. Muestreo. Diseño de los Programas de Muestreo”.

Adicionalmente, se consideraron las sugerencias para la identificación de las muestras por parte de LABCESTTA (tales como fecha, lugar, hora de recolección y código de la muestra).

3.8. Metodología de análisis

Para la medición de las diferentes concentraciones que analizó LABCESTTA, el laboratorio utilizó las siguientes metodologías aprobadas por APHA y normalizadas internacionalmente.

Tabla 36. Metodología utilizada por LABCESTTA para la medición de cada uno de los contaminantes estudiados.

Parámetro	Método de análisis
Cromo total	Absorción atómica de llama de aire-acetileno para la medición de cromo total (Cr^{+6} y Cr^{+3}) (3111 B).
Color real	Espectrofotometría (2120 B).
Sólidos sedimentables	Volumetría para la medición de sólidos sedimentables (2540F).
Aceites y grasas	Partición gravimétrica (5520 B).

4. CAPÍTULO IV: RESULTADOS: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

4.1. Modificación química

4.1.1. Proceso de curtido

En el punto 3.4.1. se realizó ensayos para modificar químicamente la viruta en soluciones de NaOH con concentraciones entre 0,1 y 0,6 % m/V. Los mejores resultados se obtuvieron a concentraciones de 0,3 y 0,4% m/V NaOH.

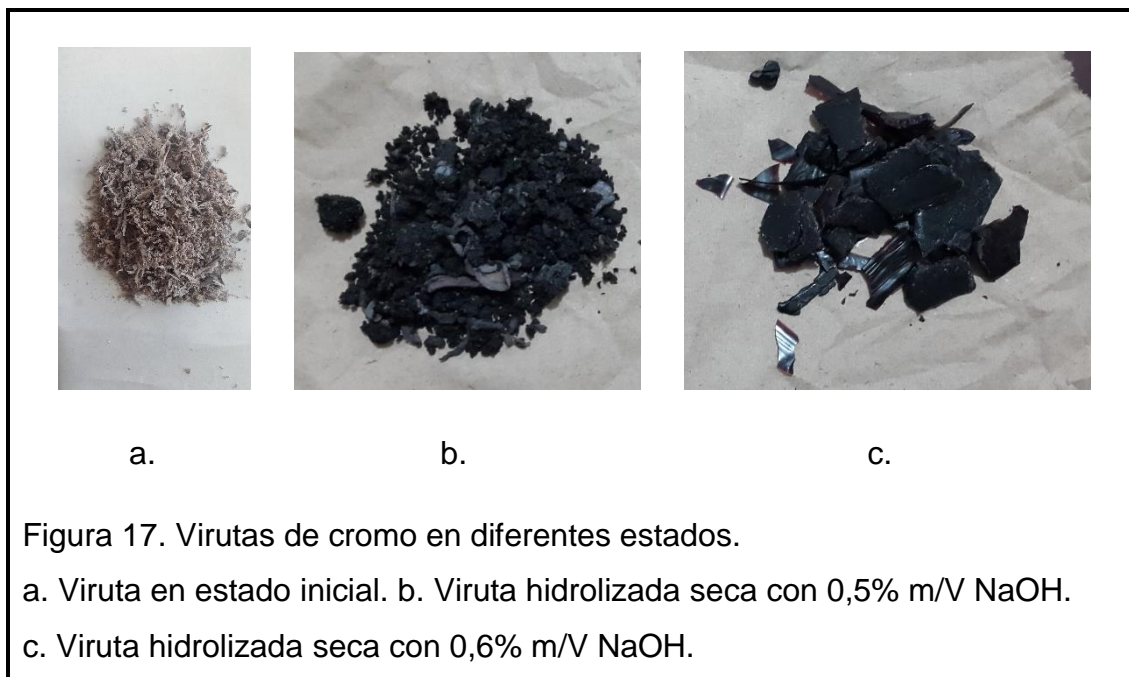
Las concentraciones de 0,5 y 0,6% m/V se descartaron porque el agua filtrada resultó mucho más turbia que el AARR inicial. Esto pudo ser el resultado de la hidrólisis de la viruta al ser sometido a soluciones de sosa muy concentradas. Según Covington (2011, p. 246) las regiones de estabilidad de la viruta afectada por el pH se encuentran entre los rangos de 2 a 11, fuera del rango la viruta es hidrolizada.

En la siguiente tabla se observa que las concentraciones mencionadas presentan un pH fuera del rango.

Tabla 37. pH de la viruta modificada con NaOH a distintas concentraciones

% m/V NaOH	pH final de la viruta
0,10	4,71
0,20	6,90
0,30	8,30
0,40	9,23
0,50	11,12
0,60	13,00

Como se observa en la figura 17, la textura de la viruta hidrolizada con exceso de sosa presenta cambios frente a una viruta a condiciones normales.



La baja remoción de cromo en la viruta modificada con 0,1 y 0,2% m/V NaOH se debió a que los pHs de estas se encontraban cerca del punto isoeléctrico (pI) de la viruta que está entre 5 y 6. En este rango la carga general de la viruta es neutra. (AQEIC, 1988) (Ver figura 18)



4.1.2. Proceso de teñido

En el punto 3.4.2. se realizó ensayos con soluciones de H_2SO_4 con concentraciones entre 0,1 y 0,6% m/V en donde se seleccionaron las concentraciones 0,1 y 0,5% m/V H_2SO_4 .

En la figura 19 se observa una remoción muy aproximada para todas las soluciones pues los pHs finales de las virutas tuvieron valores muy cercanos entre sí (ver tabla 38). Se tomó las concentraciones 0,1 y 0,5% m/V para darle enriquecimiento estadístico como fue descrito en el punto 3.4.2.

Tabla 38. pH de la viruta modificada con H_2SO_4 a distintas concentraciones

% m/V H_2SO_4	pH final de la viruta
0,10	2,96
0,20	2,51
0,30	2,16
0,40	2,02
0,50	1,93
0,60	1,88

La concentración de 0,6% m/V fue descartada para las rondas experimentales ya que su alta concentración de iones H^+ hizo que éste se hidrolice porque el pH esta fuera del rango de estabilidad. Con la concentración de 0,5% existe remoción a pesar de que el pH también se encuentra en el rango de hidrolización pero ésta remoción es menor que en las demás concentraciones inferiores. Por lo que se puede esperar que el punto de inflexión de la hidrólisis para la viruta que fue utilizada este entre los pHs 1,88-1,93.



4.2. Humedad óptima

En el punto 3.5. se estableció valores de humedad óptima para cada una de las filtraciones de los contaminantes establecidos.

La viruta debe tener cierta humedad para una mejor remoción posiblemente debido a que su estructura (constituida en haces de fibrillas) se retuerce/retrae cuando yace seca. Covington (2011) comprobó que cuando la viruta tiene porcentajes de humedad altos (ver figura 20), los haces de fibrillas en la superficie permanecen separados unos de otros lo que da lugar a una área específica más grande y por ende una mayor superficie de contacto entre el contaminante y el sorbato. Por otro lado, cuando tiene humedades bajas (<10%) las fibrillas están pegadas unas con otras dando lugar a menos interacción inter-espacial. De igual forma, según Núñez (2013), la humedad ayuda a la interacción de adsorción química debido a que el agua actúa como el medio que facilita el proceso de adsorción y/o absorción.

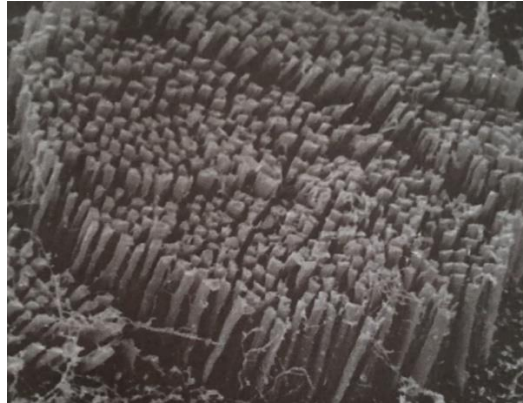


Figura 20. Micrografía (vía microscopio electrónico) de viruta de cromo a condiciones de gran humedad.

Tomado de Covington, 2011, p.393.

4.3. Diseño experimental factorial

4.3.1. Primera ronda de experimentación

4.3.1.1. Diseño factorial de curtido

Dados los niveles del factor “masa de viruta de cromo” (ver punto 3.3.1.) y del factor “modificación química” (ver punto 3.4.); en el diseño compuesto de tres factores (3x3x2) se obtuvo las siguientes variables de respuesta expresadas en mg/L.

Tabla 39. Variables de respuesta con dos réplicas con distintos factores y niveles para el proceso de curtido en la primera ronda experimental.

M.Q. Na(OH) (% m/V)		0,30		0,40		Sin M.Q.	
pH del AARR		3,95	5,90	3,95	5,90	3,95	5,90
Masa viruta de cromo (kg)	0,20	11257,5	3512,5	1145,3	7006,5	17533,0	13963,5
		19059,5	9283,5	8962,0	6887,0	15489,5	13370,5
		10135,0	7366,0	11112,5	6357,0	13787,0	16259,0
	0,50	518,68	208,38	581,24	168,77	16007,0	18151,5
		7101,50	123,86	3834,00	338,05	14997,5	7315,50
		4692,00	86,02	375,39	296,17	13572,5	14531,0
	0,80	74,16	28,50	350,54	86,52	9643,00	7694,00
		102,92	145,81	359,87	114,02	8533,00	5827,00
		104,44	112,51	279,39	139,75	11611,0	6584,00

Se caracterizó el agua residual de curtido para determinar la eficiencia del tratamiento, la concentración de cromo fue de 19690 mg/L.

Con los resultados obtenidos, se realizó un análisis estadístico del diseño experimental para determinar el mejor ensayo. Al ser un diseño de tres factores, se tienen las siguientes hipótesis:

Tabla 40. Hipótesis del diseño factorial de la primera ronda experimental para el proceso de curtido.

		Hipótesis inicial: H_0	Hipótesis alternativa: H_1
Factor	A	Efecto de masa viruta de cromo (A) = 0	Efecto de masa viruta de cromo (A) \neq 0
	B	Efecto de modificación química (B) = 0	Efecto de modificación química (B) \neq 0
	C	Efecto de pH del AARR (C) = 0	Efecto de pH del AARR (C) \neq 0

		Hipótesis inicial: Ho	Hipótesis alternativa: H₁
Interacción	AB	Efecto de masa viruta de cromo por modificación química (AB) = 0	Efecto de masa viruta de cromo por modificación química (AB) ≠ 0
	AC	Efecto de masa viruta de cromo por pH del AARR (AC) = 0	Efecto de masa viruta de cromo por pH del AARR (AC) ≠ 0
	BC	Efecto de modificación química por pH del AARR (BC) = 0	Efecto de modificación química por pH del AARR (BC) ≠ 0

Con el análisis de varianza (ANOVA) y los resultados de la tabla 39, se determinó las diferencias estadísticas significativas, mediante el programa STATGRAPHICS Centurión XVI.

Tabla 41. Análisis ANOVA para el diseño factorial de la primera ronda experimental del proceso de curtido

FV	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	Valor-p
Efectos principales					
A: Masa viruta de cromo	5,64 x10 ⁸	2	2,82 x10 ⁸	42,46	0,00
B: Modificación química con NaOH	1,01 x10 ⁹	2	5,05 x10 ⁸	76,15	0,00
C: pH del AARR	5,66 x10 ⁷	1	5,66 x10 ⁷	8,52	0,00
Interacciones					
AB	9,42 x10 ⁷	4	2,36 x10 ⁷	3,55	0,01
AC	5,91 x10 ⁶	2	2,95 x10 ⁶	0,45	0,64
BC	1,97 x10 ⁷	2	9,84 x10 ⁶	1,48	0,23
ERROR	2,65 x10 ⁸	40	6,6 x10 ⁶	---	---
TOTAL	2,02 x10 ⁹	53	---	---	---

Con el análisis de varianza, con un α de 0,05 y con el valor-p se rechaza o se acepta la hipótesis de efecto de cada tratamiento:

Tabla 42. Rechazo o aceptación de las hipótesis iniciales según el valor-p para el diseño factorial de la primera ronda experimental del proceso de curtido.

FV	Valor-p	α	Hipótesis	Interpretación
A: Masa viruta de cromo	0,00	0,05	Se rechaza H_0	Dicho tratamiento/interacción produce un efecto significativo en la variable de respuesta.
B: Modificación química con NaOH	0,00	0,05		
C: pH del AARR	0,00	0,05		
AB	0,01	0,05		
AC	0,64	0,05	Se acepta H_0	Dicha interacción no produce un efecto estadísticamente significativo en la variable de respuesta.
BC	0,23	0,05		

Con el ANOVA realizado, se procede a analizar cada una de los factores/interacciones consideradas como significativas:

- Factor A

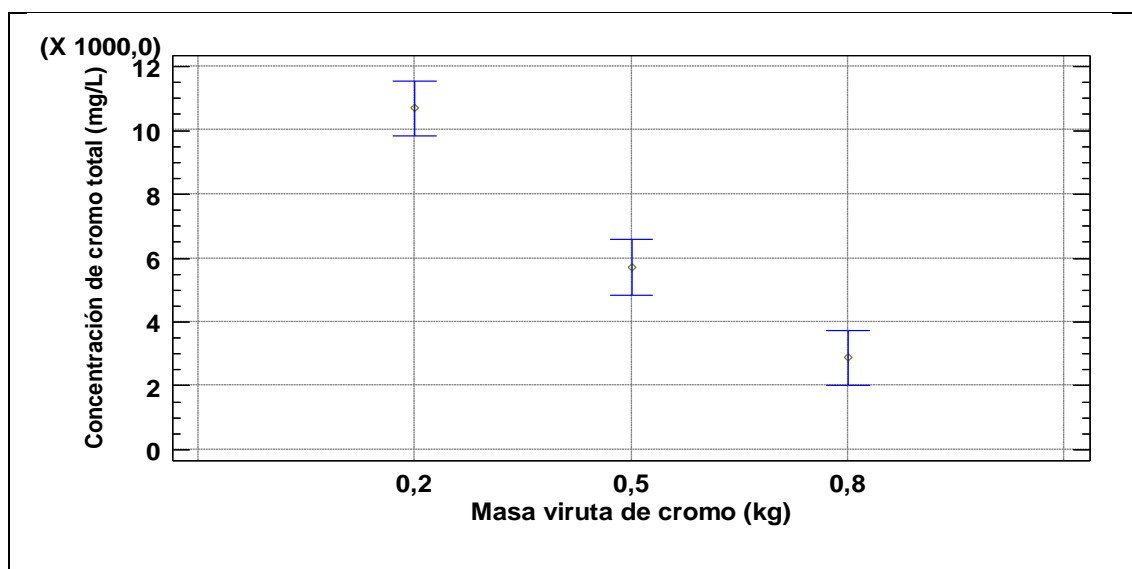
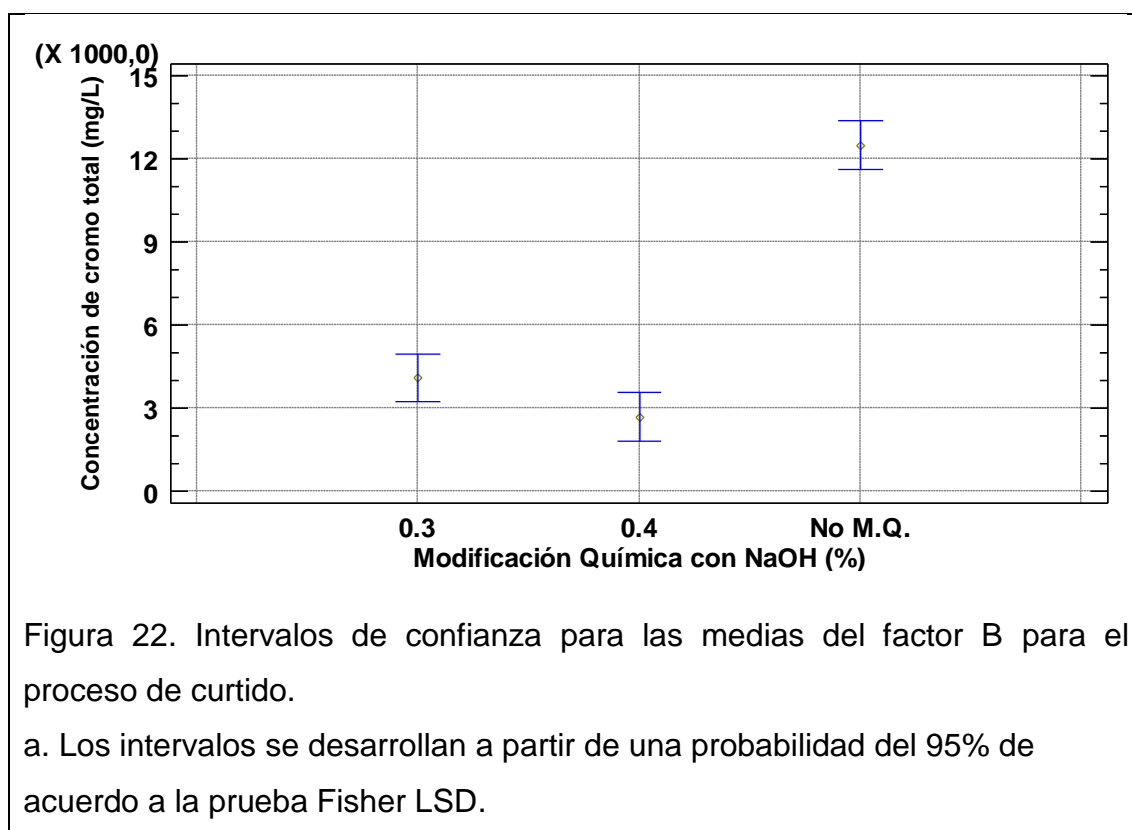


Figura 21. Intervalos de confianza para las medias del factor A para el proceso de curtido.

- Los intervalos se desarrollan a partir de una probabilidad del 95% de acuerdo a la prueba Fisher LSD.

Se observa que la remoción de cromo total es directamente proporcional a la cantidad de viruta. Esto se debe a que mayor masa de viruta, mas iones libres negativos existen para captar los iones positivos de cromo en todas sus formas disueltas (Cr^{+3} , $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^{+1}$) (Mijaylova, López, Cardoso y Ramírez, 2005, p. 5).

- Factor B



La modificación química tiene un impacto considerable en la remoción de iones de cromo en el agua de curtido, la figura 22 muestra que la adición de iones $(\text{OH})^-$ confluente para que la viruta de cromo se desprotonice y se cargue negativamente en su mayoría lo que beneficia a la interacción electrostática con los iones de cromo incrementando su remoción. Como colación, la viruta se puede cargar negativamente de dos formas: a) Ionizando la molécula de agua (en OH^-) unida al cromo anteriormente fijado en el proceso de curtición (ver figura 23, literal 2 y 3); b) y por la ionización, a causa de la modificación

química de los grupos carboxilo del ácido glutámico y ácido aspártico que no pudieron ser curtidos y quedaron vacantes como nuevos anclajes (Covington, 2011; Xu y Hao, 2011).

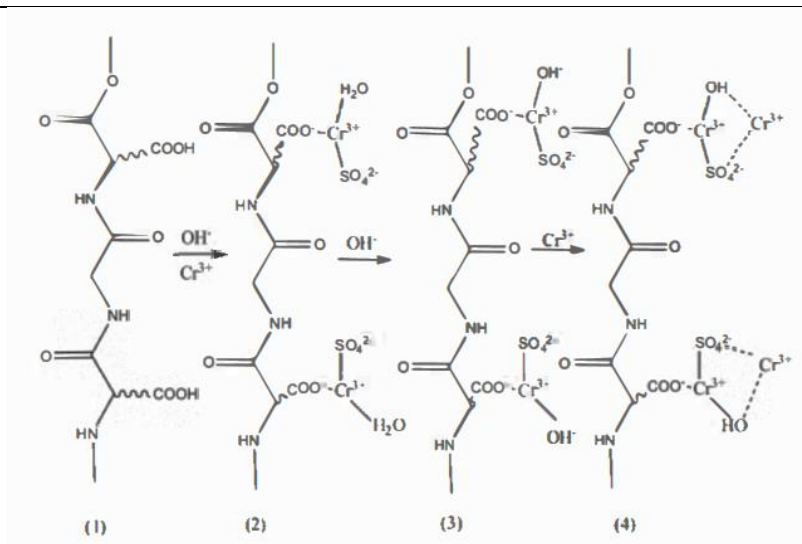


Figura 23. Proceso de adsorción del cromo III en la viruta de cromo. Tomado de Xu y Hao (2011)

a. En la figura se aprecia los siguientes literales 1) Colágeno en su estado natural; 2) Colágeno curtido con cromo III 3) Viruta de cromo basificada 4) Retención por adsorción de iones cromo III por interacción electrostática

En la gráfica de medias de la figura 22 se observa una notable diferencia entre las medias de la viruta modificada y la no modificada. Sin embargo, se establece que el nivel inferior y medio del factor B son estadísticamente iguales debido a que cierta parte de sus cotas se solapan entre sí. La igualdad entre los niveles se da probablemente porque la viruta modificada con la solución a 0,4 % m/V tiene ya un cierto porcentaje de viruta hidrolizada debido a que se encuentra más cerca del punto de hidrólisis (pH=11) que la viruta modificada con la solución a 0,3 % m/V. Con la modificación química, los carboxilos presentes en los ácidos aspártico y glutámico, fueron ionizados (Covington, 2011).

- Factor C

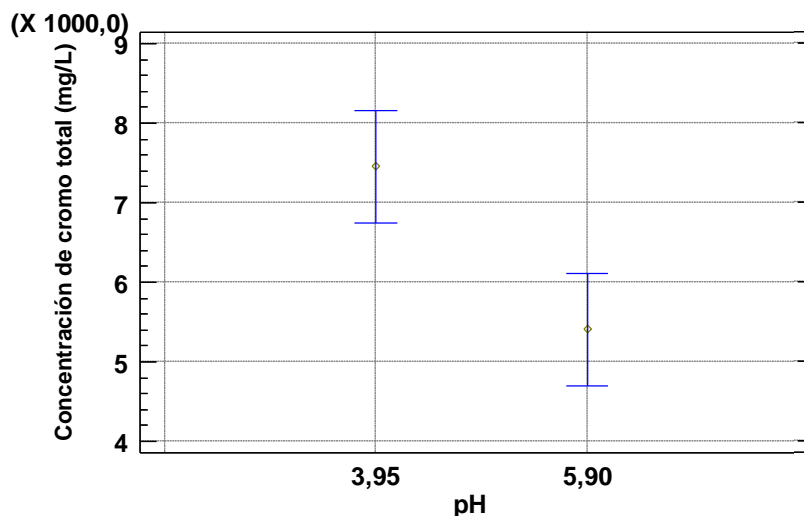


Figura 24. Intervalos de confianza para las medias del factor C para el proceso de curtido.

a. Los intervalos se desarrollan a partir de una probabilidad del 95% de acuerdo a la prueba Fisher LSD.

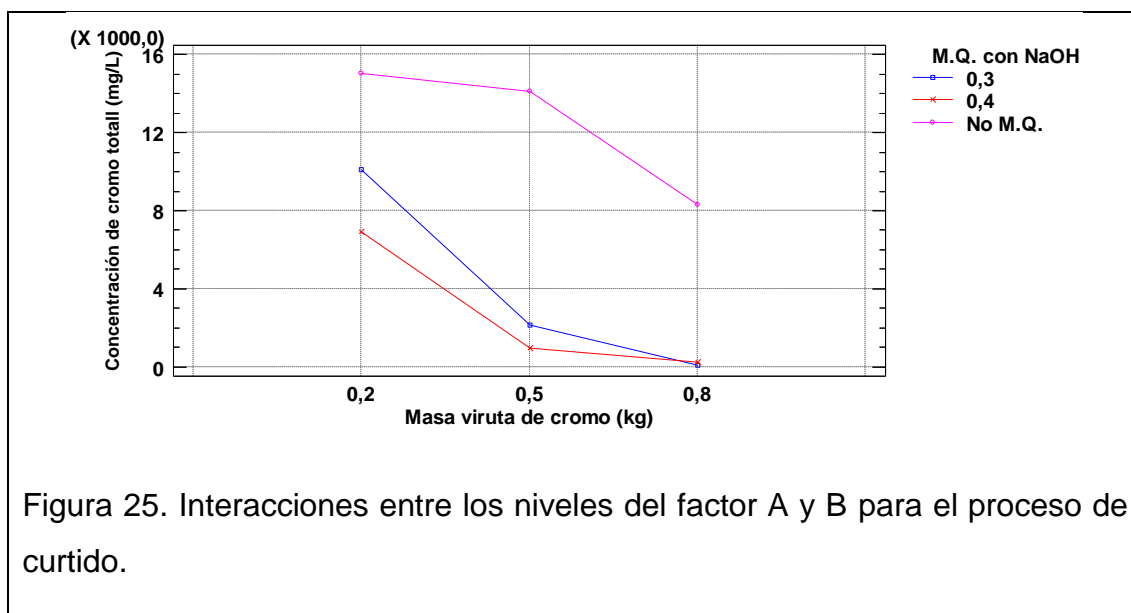
En la figura 24 se aprecia una diferencia considerable de medias entre los niveles del pH debido a que ni si quiera los intervalos de confianza de la media (a un 95% de probabilidad) se intersecan el uno con el otro. Se nota un aumento en la remoción del cromo total a medida que el pH del AARR aumenta.

El hecho de incrementar el pH a 5,90 en el AARR, logra que el porcentaje de concentración del ion cromo en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ sea de un 80%, 17% para la forma $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$, 1% de Cr^{+3} y 2% de $\text{Cr}(\text{OH})_3$; en contraste con el 19% en Cr^{+3} , 70% en $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ y menos del 1% para $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, dada en pH de curtición ($\text{pH} \approx 4$). Por ende, al tener mayor cantidad de $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ a pH 5,90 que a pH 3,95, el grado de remoción aumenta debido a que el $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ es la forma ionizada de hidróxido de cromo más reactiva para ser fijada puesto que es el que tiene mayor peso molecular (comparado con $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$) lo cual lo hace más hidrofóbico y con solo un ion carboxilo para su anclaje. En los procesos de

curtido y en procesos de adsorción, es esencial que el AARR de cromo se mantenga en pHs en los que el cromo se encuentre en estados reactivos (pH 3,8 - 6) (ver figura 8 en el capítulo anterior) ya que en el caso de soluciones con pH menores a 3,8; esta se encuentra en forma ion Cr^{+3} que ciertamente es soluble en agua pero carente de reactividad para procesos de curtición o adsorción química, en cambio para soluciones con pH entre 6,2 y 11,5 el cromo se encuentra en un estado no ionizado $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e insoluble en agua lo cual lo hace precipitar. (Covington, 2011, p. 221-222; Fahim, Barsoum, Eid y Khalil, 2006; Sotelo, 2012, p.42).

- Interacción AB

Como se indicó en la tabla 39, la interacción AB es la única con significancia estadística. En la figura 25 se observa que para establecer la cantidad de remoción de cromo total, no se puede cambiar los niveles del factor A (masa viruta de cromo) sin tener en cuenta los niveles del factor B (modificación química con NaOH), ya que la tendencia de las líneas no es la misma.



Analizado los niveles de los factores A y B, se expresa que las mejores combinaciones para la mayor remoción de cromo total son dos: 0,8 kg de viruta

y una modificación de 0,3% m/V NaOH (A=+1; B=-1) y 0,8 kg de viruta y una modificación de 0,4% m/V NaOH (A=+1; B=0). En la figura se observa una aparente igualdad estadística, por lo que se procede a realizar un análisis estadístico con LSD para establecer la diferencia o igualdad de medias, con lo que se tiene un valor absoluto para $|\bar{Y}_{A=+1(B=0)} - \bar{Y}_{A=+1(B=-1)}|$ de 126,95 y un LSD igual a 4197,29. Por lo tanto, como el LSD es mayor a la diferencia entre las medias, se comprueba la igualdad estadística.

Para determinar cuál es el mejor tratamiento se analizó el gasto de (NaOH) que tiene cada combinación. En la modificación química se utilizó el volumen de solución de NaOH mostrado en la siguiente tabla.

Tabla 43. Cantidad de NaOH necesario para modificar la viruta a concentraciones de 0,30% y 0,40% m/V.

Volumen de solución (mL)	Cantidad de NaOH requerida (g)	Concentración (m/V % NaOH)
2880,00	8,64	0,30
2880,00	11,52	0,40

Por lo que la mejor combinación es cuando se tiene una masa de 0,8 kg y una modificación química de 0,3 % m/V NaOH pues es el tratamiento que menos NaOH ha utilizado en la modificación química. Con el análisis de los resultados obtenidos se estableció que los mejores niveles de cada factor/interacción son:

Tabla 44. Mejores niveles de remoción de cromo total para cada factor/combinación según el análisis estadístico en la primera ronda experimental.

Factor/interacción	Mejor combinación/nivel
AB	(A=+1, B=-1)
A	(A=+1)
B	(B=-1)
C	(C=+1)

La mejor combinación es (A=+1, B=-1; C=+1) por lo que se tiene un porcentaje de remoción de 99,52 %, ya que la concentración de cromo disminuye de 19690 ppm a 93,84 ppm.

4.3.1.2. Diseño factorial de teñido

Una vez establecidos los niveles del factor “masa viruta de cromo” y del factor “modificación química”; en el diseño compuesto de tres factores (3x3x2) se obtuvo las siguientes variables de respuesta expresadas en unidades de color (Pt/Co):

Tabla 45. Variables de respuesta con dos réplicas con distintos factores y niveles para el proceso de teñido en la primera ronda experimental

M.Q. H ₂ SO ₄ (% m/V)		0,10		0,50		Sin M.Q.		
		pH del AARR	3,81	2,11	3,81	2,11	3,81	2,11
Masa viruta de cromo (kg)	0,20		3039,30	1808,10	2496,90	3349,20	1920,00	2996,20
			3047,90	1343,20	3013,50	3271,70	2023,40	4365,10
			3159,80	1171,00	2522,70	3245,90	1274,30	1627,30
	0,50		2428,00	421,99	1877,00	1171,00	5708,20	2936,00
			2419,40	602,79	3099,50	1162,40	2910,10	2298,90
			2488,30	473,65	2161,10	1414,10	3245,90	3108,20
	0,80		2186,90	1851,20	2910,10	2961,80	3013,50	2195,60
			3065,10	1670,40	2970,40	2574,40	3159,80	1911,40
			2462,40	1756,50	2961,80	2600,20	2591,60	2290,30

De igual forma, se caracterizó el agua residual de teñido para determinar la eficiencia del tratamiento, la concentración de color fue de 4571,80 Pt/Co.

Con los resultados obtenidos, se realizó un análisis estadístico del diseño experimental para una posterior conclusión del mejor ensayo. Como es un diseño de tres factores, se tienen las siguientes hipótesis:

Tabla 46. Hipótesis iniciales del diseño factorial de la primera ronda experimental para el proceso de teñido.

		Hipótesis inicial: Ho	Hipótesis alternativa: H₁
Factor	A	Efecto de masa viruta de cromo (A) = 0	Efecto de masa viruta de cromo (A) ≠ 0
	B	Efecto de modificación química (B) = 0	Efecto de modificación química (B) ≠ 0
	C	Efecto de pH del AARR (C) = 0	Efecto de pH del AARR (C) ≠ 0
Interacción	AB	Efecto de masa viruta de cromo por modificación química (AB) = 0	Efecto de masa viruta de cromo por modificación química (AB) ≠ 0
	AC	Efecto de masa viruta de cromo por pH del AARR (AC) = 0	Efecto de masa viruta de cromo por pH del AARR (AC) ≠ 0
	BC	Efecto de modificación química x pH del AARR (BC) = 0	Efecto de modificación química x pH del AARR (BC) ≠ 0

Con el ANOVA y los resultados obtenidos, se tiene la siguiente tabla estadística para la determinación de diferencias significativas:

Tabla 47. Análisis ANOVA para el diseño factorial de la primera ronda experimental del proceso de teñido

FV	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_o	Valor-p
Efectos principales					
A: Masa viruta de cromo	3,72 x 10 ⁶	2	1,86 x 10 ⁶	4,26	0,021
B: Modificación química con H ₂ SO ₄	6,04 x 10 ⁶	2	3,02 x 10 ⁶	6,93	0,002
C:pH del AARR	2,69 x 10 ⁶	1	2,69 x 10 ⁶	6,17	0,017

FV	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	Valor-p
Interacciones					
AB	$3,85 \times 10^6$	4	$9,63 \times 10^5$	2,21	0,085
AC	$5,26 \times 10^6$	2	$2,63 \times 10^6$	6,03	0,005
BC	$7,91 \times 10^6$	2	$3,95 \times 10^6$	9,06	0,000
ERROR	$17,45 \times 10^6$	40	$4,36 \times 10^5$	---	---
TOTAL	$46,94 \times 10^6$	53	---	---	---

Con el análisis de varianza, con un α de 0,05 y con el valor-p, se rechaza o se acepta la hipótesis de cada tratamiento:

Tabla 48. Rechazo o aceptación de las hipótesis iniciales según el valor-p para el diseño factorial de la primera ronda experimental del proceso de teñido.

FV	Valor-p	α	Hipótesis	Interpretación
A: Masa viruta de cromo	0,02	0,05	Se rechaza Ho	Dicho tratamiento produce un efecto significativo en la variable de respuesta.
B: Modificación química con H ₂ SO ₄	0,00	0,05		
C: pH	0,01	0,05		
AB	0,08	0,05	Se acepta Ho	Dicha interacción no produce un efecto estadísticamente significativo en la variable de respuesta
AC	0,00	0,05	Se rechaza Ho	Dicho tratamiento produce un efecto significativo en la variable de respuesta.
BC	0,00	0,05		

El análisis de cada una de las interacciones/factores considerados como significativos en la variable de respuesta, se detalla a continuación:

- Factor A

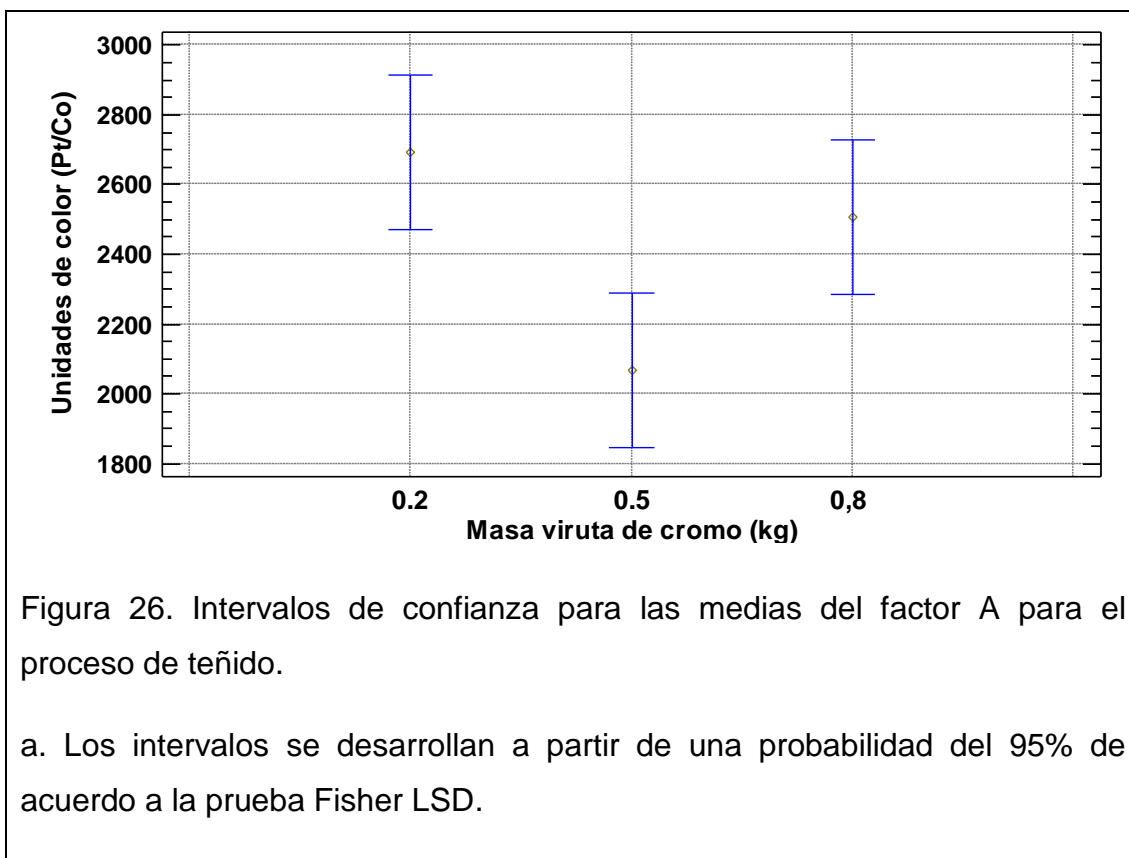


Figura 26. Intervalos de confianza para las medias del factor A para el proceso de teñido.

- Los intervalos se desarrollan a partir de una probabilidad del 95% de acuerdo a la prueba Fisher LSD.

En la figura 26 se expresa un peculiar comportamiento en la remoción de color ya que hasta el nivel intermedio la cantidad de color disminuye pero en el siguiente nivel existe menor remoción. Esto probablemente ocurre porque el AARR baña a la viruta y remueve cierto porcentaje del color que tenía inicialmente.

A más de la interacción eléctrica entre los anclajes activos $R-NH_3^+$ y la carga negativa del colorante (sobre todo del grupo sulfato $-SO_3^-$ en colorantes ácidos, ver figura 27), se remueven un porcentaje menor al 10% de los iones de color al formarse enlaces de hidrógeno, enlaces dipolares e inclusive de Van der Waals; para lo cual no es necesario que la viruta tenga modificaciones químicas o exista variaciones en el pH del AARR (Adinew, 2012, p. 436; Xinqing et al., 2012).

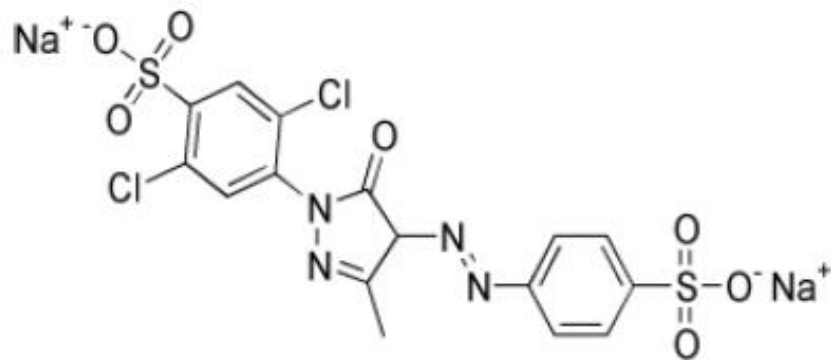


Figura 27. Estructura molecular de la anilina Acid Yellow 17.

Tomado de Kholghi, Baddi, Ahmadi y Kholghi, 2014.

- Factor B

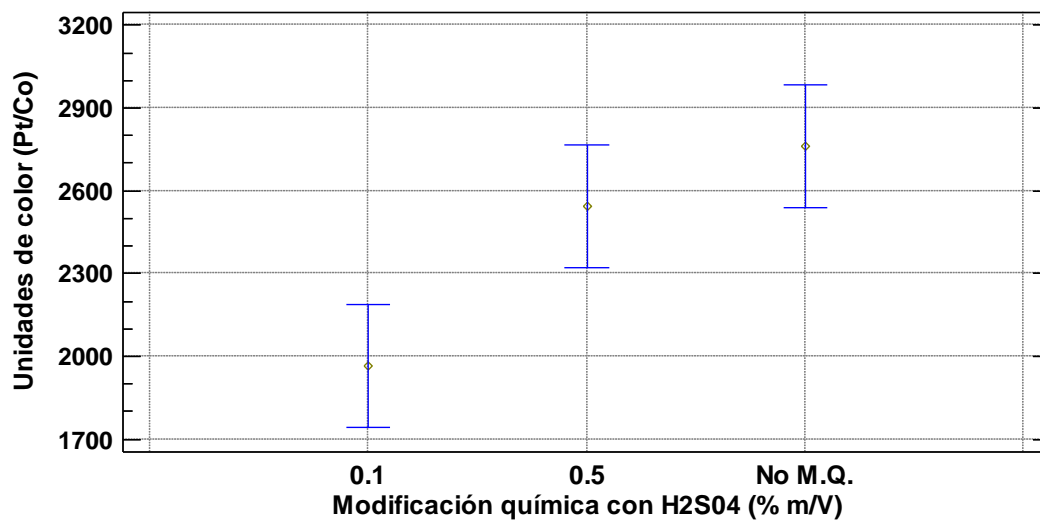


Figura 28. Intervalos de confianza para las medias del factor para el proceso de teñido

a. Los intervalos se desarrollan a partir de una probabilidad del 95% de acuerdo a la prueba Fisher LSD.

La gráfica de intervalos de confianza indica que la modificación química con ácido mejoró la remoción de color de las AARR, sin embargo en la modificación con solución 0,50% m/V, la capacidad de remoción de color se reduce, esto se debe a que el pH de la viruta es cercano al pH de hidrólisis, por lo que su capacidad de remoción se reduce al tener una estructura parcialmente hidrolizada y con menos “anclajes” para adsorber los iones de las anilinas. (Covington, 2011; Eggs et al., 2012).

La viruta sin modificación química posee menos capacidad de adsorción de iones metálicos debido a la falta de grupos químicos funcionales activados en la superficie. La viruta sin modificar al pH de salida del proceso de curtido (entre 3 y 4) tiene grupos aminos encontrados en la lisina, histina y arginina que se encuentran inactivos (no ionizados) al estar en forma de R-NH₂, reduciendo los puntos de anclaje para el ion color (Daifullah, Girgis y Gad, 2003; Gurisik, Arica, Bektas y Genc, 2004, pp.86-89)

- Factor C

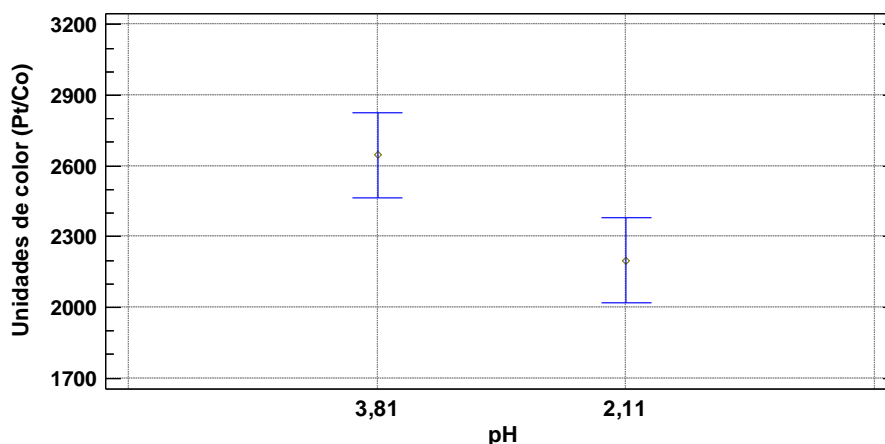
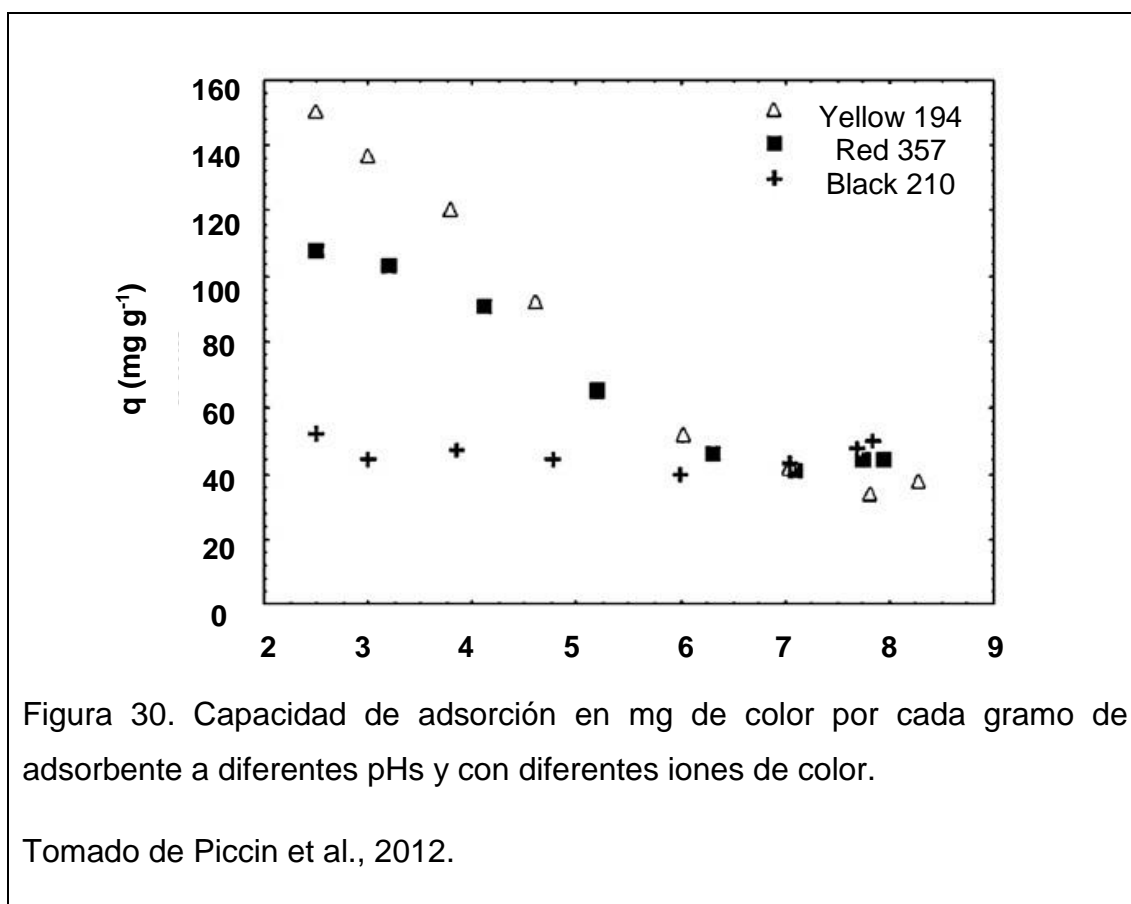


Figura 29. Intervalos de confianza para las medias del factor C para el proceso de teñido.

a. Los intervalos se desarrollan a partir de una probabilidad del 95% de acuerdo a la prueba Fisher LSD.

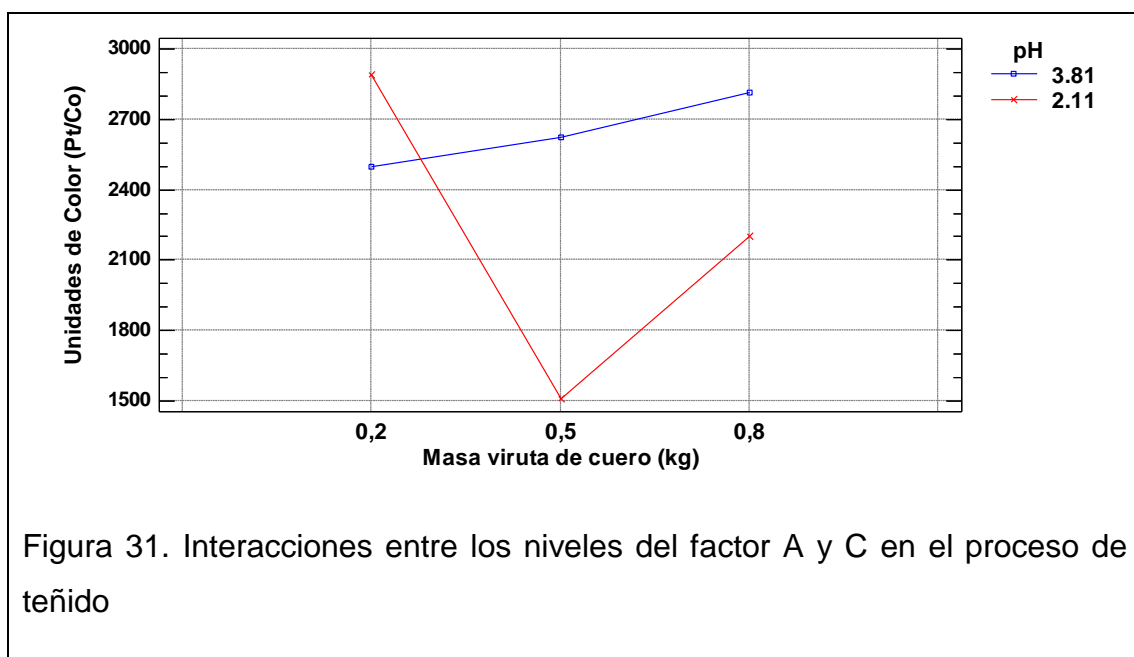
Se aprecia una notable diferencia de las medias en el grado de remoción de color ya que aumenta cuando el pH baja. Esto se debe a que al ser el pH a 2,11 su carga de iones H_3O^+ en el AARR es más alta y por ende protoniza los radicales $R-NH_2$ en NH_3^+ que se encuentra en los aminoácidos mencionados anteriormente, con su consecuente mayor remoción de iones negativos de color (Covington, 2011,p. 3; Piccin et al., 2012).

Dicha apreciación es corroborada con el estudio de Piccin et al. (2012) donde se comprobó que cuando el pH de la solución aumenta, disminuye el porcentaje de remoción del color en un 78%, 73% y 23% para los colores Yellow194, Red357 y Black210, respectivamente. Piccin determina que a pH 2,5 se da la mejor remoción de color por su alta capacidad de adsorción (ver figura 30).



- Interacción AC

La siguiente figura demuestra que la interacción AC si produce efecto, puesto que no se puede variar el factor C sin tomar en cuenta en qué nivel está el factor A. Como los puntos de sus medias no están cercanos entre sí no existirá igualdad de medias del factor C_x respecto al factor B_x , por lo tanto la mejor combinación para la mayor remoción de color es cuando el factor A está en su nivel medio (0,50 kg) y el factor C está en su nivel superior (pH=2,11): (A=0; C=+1)



- Interacción BC

Con el análisis de la figura 32 se puede presumir que las medias del pH dado el nivel superior del factor B pueden ser iguales, pero como se busca la mayor remoción de color entonces se descarta su análisis de igualdad. Se concluye que la mejor remoción se da cuando el factor B está en su nivel bajo (0,10 % m/V) y el factor C en su nivel superior, pH=2,11: (B=-1; C=+1).

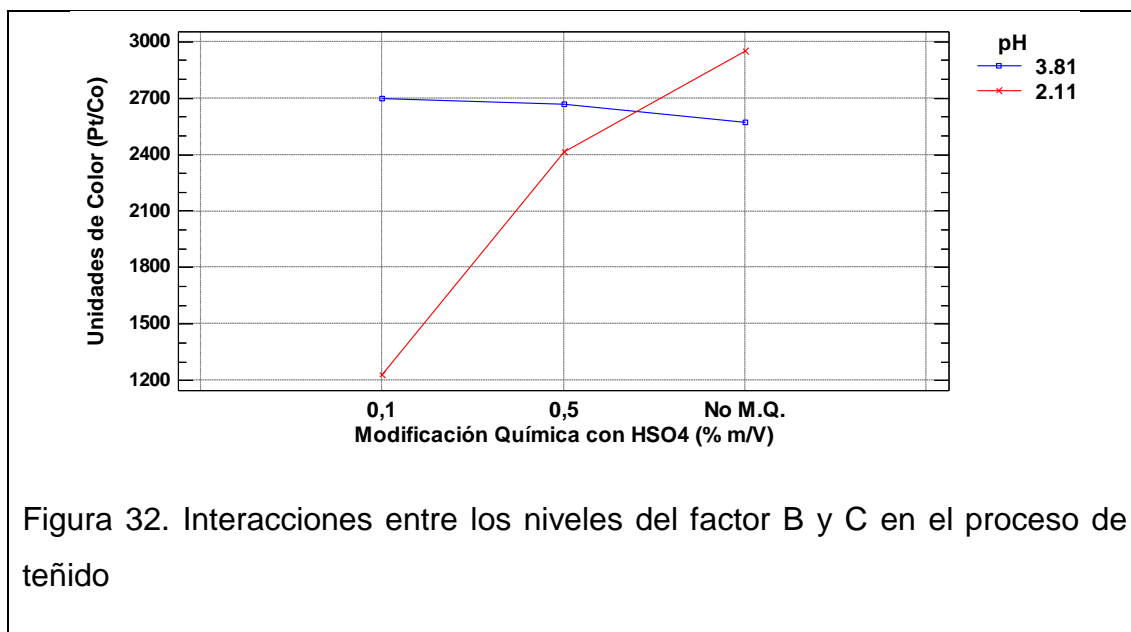


Figura 32. Interacciones entre los niveles del factor B y C en el proceso de teñido

Mediante las figuras de interacción/factores se determinó las mejores combinaciones para la mayor remoción de color:

Tabla 49. Mejores combinaciones/niveles de remoción de color según el análisis estadístico en la primera ronda experimental

Factor/interacción	Mejor combinación/nivel
A	A=0
B	B= -1
C	C=+1
AC	(A=0; C=+1)
BC	(B=-1; C=+1)

Donde claramente se observa que la mejor corrida se da cuando existe 0,50 kg de viruta de cromo, a una modificación química del 0,10 % m/v H₂SO₄ y a un pH del AARR de 2,11, (A=0; B=-1; C+1). Con lo que se tiene un porcentaje de remoción de 89,07%, ya que la concentración de color disminuye de 4571,80 Pt/Co a 499,47 Pt/Co.

4.3.1.3. Diseño factorial de ribera

Con un diseño monofactorial simple, se obtuvo los siguientes resultados:

Tabla 50. Variables de respuesta con dos réplicas con diferentes niveles del factor "masa viruta de cromo" para el proceso de ribera en la primera ronda experimental.

Masa viruta de cromo (kg)		0,07		0,09		0,11		0,13	
		SSed ₁ (mL/L)	AyG ₁ (mg/L)	SSed ₂ (mL/L)	AyG ₂ (mg/L)	SSed ₃ (mL/L)	AyG ₃ (mg/L)	SSed ₄ (mL/L)	AyG ₄ (mg/L)
Variables de respuesta	Corrida	80,0	4,70	1,50	9,70	6,20	14,6	1,00	18,5
	Réplica 1	50,0	2,20	3,00	7,10	1,10	10,6	1,00	12,7
	Réplica 2	125,	5,10	6,00	7,60	1,20	7,60	1,40	7,80

Se caracterizó el agua residual de ribera para determinar la eficiencia del tratamiento obteniéndose una concentración de 175,00 mL/L de sólidos sedimentables y de 248,70 mg/L de aceites y grasas.

Antes de proceder al análisis y discusión, se estableció las siguientes asignaciones:

Tabla 51. Nomenclatura designada a los niveles del factor "masa viruta de cromo" en el proceso de ribera en la primera ronda experimental.

Niveles del factor "masa viruta de cromo" (kg)	Tratamiento designado
0,07	A
0,09	B
0,11	C
0,13	D

- Análisis y discusión: sólidos sedimentables

Para determinar el mejor tratamiento, se estableció si existe una diferencia notable entre éstos, con el ANOVA, se planteó la hipótesis nula ($H_0: \mu_A = \mu_B = \mu_C = \mu_D$) y alterna ($H_1: \mu_i \neq \mu_j$ para algún $i \neq j$).

Con un rango de confianza de 95%, se obtuvo la matriz ANOVA para SSed, mediante el programa STATGRAPHICS Centurión XVI:

Tabla 52. Análisis ANOVA para el diseño factorial de la primera ronda experimental para SSed del proceso de ribera.

FV	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	$F_{\alpha, k-1, N-k}$	Valor-p
Efectos principales						
A: Masa viruta de cromo	15327,12	3	5109,04	14,20	4,07	0,00
ERROR	2877,61	8	359,70	---	---	---
TOTAL	18204,73	11	---	---	---	---

Se rechaza la hipótesis inicial ya que $F_o > F_{\alpha, k-1, N-k}$ o a su vez $\alpha > \text{valor-p}$, por lo tanto se acepta la hipótesis alternativa. Con la hipótesis inicial descartada, se comparó todas las combinaciones posibles de medias, estableciendo su nueva hipótesis inicial (cuando las medias puestas en comparación son iguales) y su hipótesis alternativa (cuando las medias puestas en comparación no son iguales).

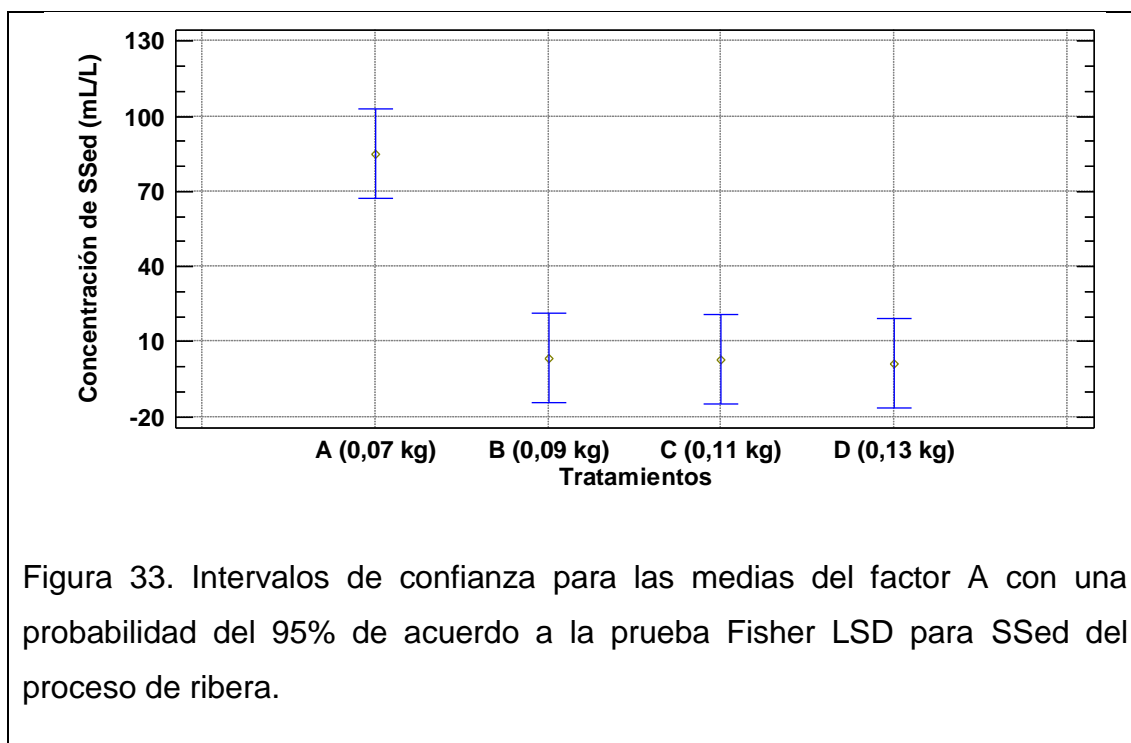
Los resultados obtenidos en la siguiente tabla muestran que $|\bar{Y}_i - \bar{Y}_j| > \text{LSD}$ para las combinaciones A-B, A-C y A-D lo que indica que las comparaciones

son diferentes entre sí, para las combinaciones B-C, B-D y C-D el valor $|\bar{Y}_i - \bar{Y}_j|$ es menor al LSD.

Tabla 53. Análisis LSD entre los niveles del factor "masa viruta de cromo" de la primera ronda experimental para SSed del proceso de ribera.

Comparación entre tratamientos	$ \bar{Y}_i - \bar{Y}_j $	LSD $t^{\alpha/2}_{N-k} \sqrt{CM_E * 2/n}$
A-B	81,50	35,70
A-C	82,16	35,70
A-D	83,86	35,70
B-C	0,66	35,70
B-D	2,36	35,70
C-D	1,70	35,70

En el siguiente diagrama de medias con un intervalo de confianza de 95% se comprueba la notable diferencia del tratamiento A sobre los demás tratamientos:



El alto grado de remoción se debe a que la viruta actúa como un tamiz que remueve las partículas grandes ($\varnothing > 10$ mm) que ingresan al filtro, ya que es improbable que por su tamaños sean removidos por adsorción química o intercambio iónico (Lesikar y Enciso, 2008).

En la figura 33 se aprecia que a mayor cantidad de viruta de cromo, mayor remoción de SSed. Sin embargo, a partir del tratamiento B (cantidad de viruta: 0,09 kg) la cantidad de remoción no incrementa, es decir que para los demás tratamientos, se remueve prácticamente la misma cantidad de SSed. Esto se produce porque se necesita una altura mínima del filtro para tamizar los sólidos, que por los resultados obtenidos se alcanzó con el tratamiento B. El grosor mínimo depende de la calidad del agua a filtrarse y del material del hecho filtrante (Huertas, Iburguren y Ordás, 2013).

Mediante una figura de barras, se establece el porcentaje de remoción de cada tratamiento:

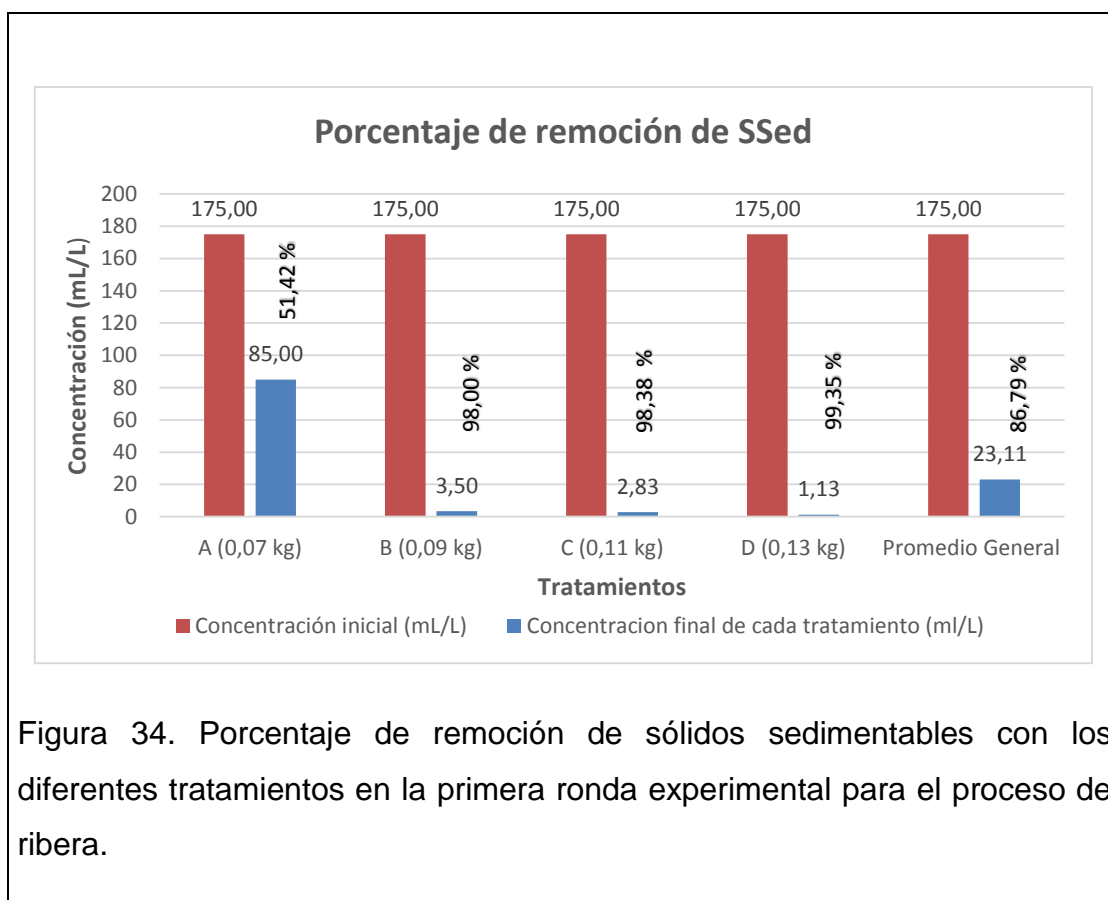


Figura 34. Porcentaje de remoción de sólidos sedimentables con los diferentes tratamientos en la primera ronda experimental para el proceso de ribera.

Se establece que el tratamiento B (masa viruta de cromo: 0,09 Kg) es el mejor en la corrida de experimentos ya que a pesar de que los tratamientos C y D son iguales, el B utiliza menos cantidad de viruta de cromo.

- Análisis y discusión: aceites y grasas

Para la elección del mejor tratamiento, se establece si existe una diferencia notable entre tratamientos con la hipótesis nula ($H_0: \mu_A = \mu_B = \mu_C = \mu_D$) y alterna ($H_1: \mu_i \neq \mu_j$ para algún $i \neq j$).

Con un alpha de 0,05 se obtiene la matriz ANOVA para AyG, mediante el programa informático descrito anteriormente:

Tabla 54. Análisis ANOVA para el diseño factorial de la primera ronda experimental para AyG del proceso de ribera.

FV	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	$F_{\alpha, k-1, N-k}$	Valor-p
Efectos principales						
A: Masa viruta de cromo	136,46	3	45,48	4,00	2,92	0,04
ERROR	90,79	8	11,34	---	---	---
TOTAL	227,25	11	---	---	---	---

Se rechaza la hipótesis inicial ya que $F_o > F_{\alpha, k-1, N-k}$ o a su vez $\alpha > \text{valor-p}$, por lo tanto se acepta la hipótesis alternativa: al menos un tipo de tratamiento es diferente.

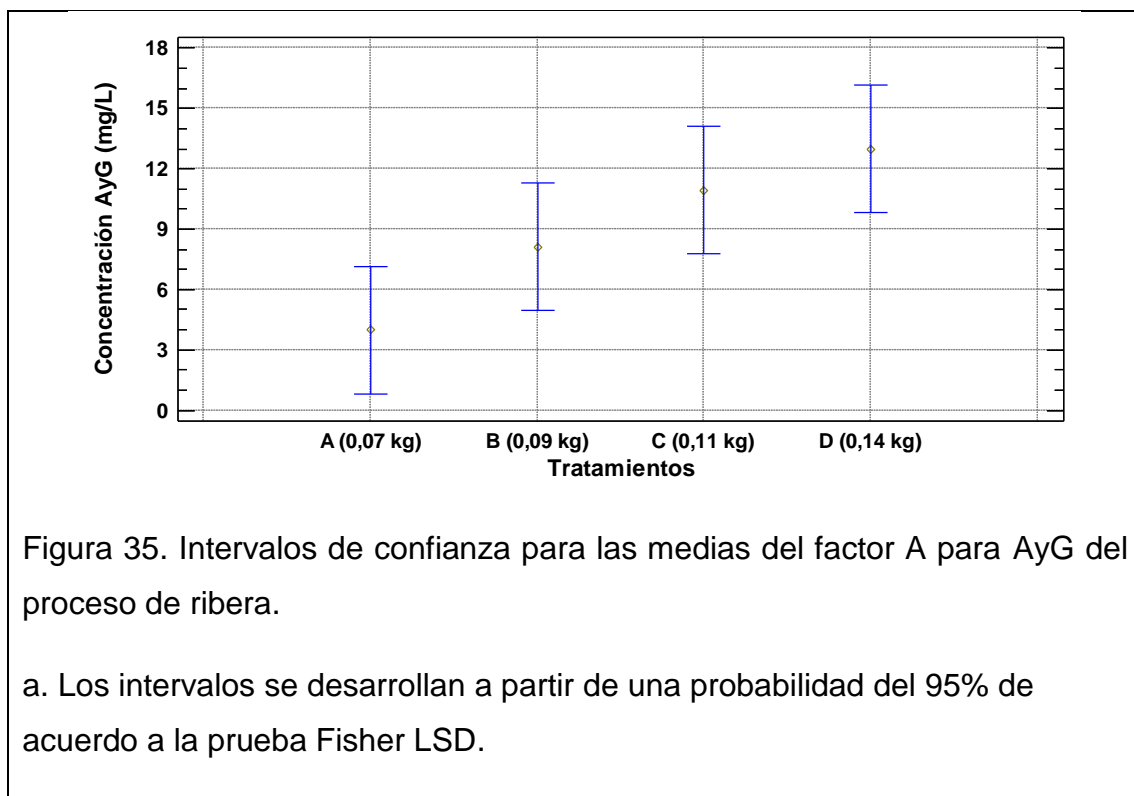
Con la hipótesis inicial descartada, se procede a determinar mediante LSD que pares de medias provocan la diferencia. Por lo tanto, se procede a comparar entre todas las combinaciones posibles de medias, estableciendo su hipótesis inicial (cuando las medias puestas en comparación son iguales) y su hipótesis alternativa (cuando las medias puestas en comparación no son iguales).

Los resultados arrojados fueron:

Tabla 55. Análisis LSD entre los niveles del factor "masa viruta de cromo" de la primera ronda experimental para AyG del proceso de ribera.

Comparación entre	$ \bar{Y}_{i.} - \bar{Y}_{.j} $	LSD
		$t_{\alpha/2, N-k} \sqrt{CM_E * 2/n}$
A-B	4,13	5,11
A-C	6,93	5,11
A-D	9,00	5,11
B-C	2,80	5,11
B-D	4,86	5,11
C-D	2,06	5,11

Los resultados obtenidos muestran que $|\bar{Y}_{i.} - \bar{Y}_{.j}| > \text{LSD}$ en las combinaciones A-C y A-D lo que indica que las comparaciones son diferentes entre sí. Para las combinaciones A-B, B-C, B-D y C-D, el valor $|\bar{Y}_{i.} - \bar{Y}_{.j}|$ es menor al LSD. Esto se observa en la figura 35.

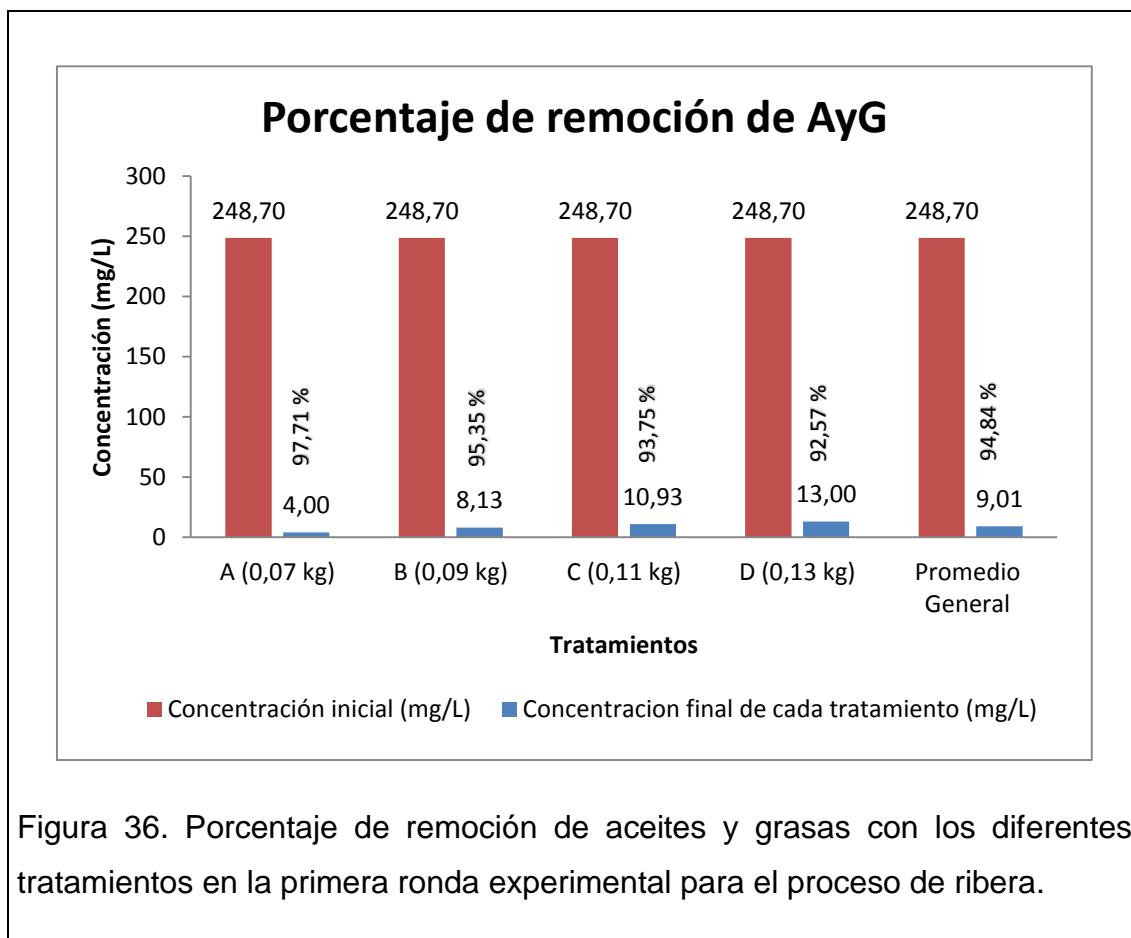


La remoción de AyG es considerable porque las virutas de cromo tienen una estructura microscópica organizada en forma de fibras ($\varnothing=100$ nm) organizadas en paralelo (ver figura 20 en el punto 4.2) lo que genera una amplia zona de contacto entre el contaminante y el sorbato cuando se tiene una humedad óptima, que para este caso, fue la humedad a la que sale del proceso de rebajado (50-55%) (Grammoun et al., 2006; Tahiri et al., 2003)

La viruta tiene una gran afinidad por los compuestos hidrofóbicos como las grasas y aceites encontrados en el agua ya que los absorbe casi instantáneamente, debido a ciertos aminoácidos (alanina, valina, leucina, isoleucina, fenil-alanina) encontrados en la estructura molecular del colágeno curtido que poseen un enlace hidrofóbico. El contaminante penetra en el sorbente por capilaridad y difusión, la capacidad de absorción depende del área específica y del tamaño de poro del sorbato (Covington, 2011, p. 3; Grammoun et al., 2006).

De igual forma, es poco probable que surja una remoción debido a factores biológicos en donde microorganismos aeróbicos consumen el nutriente que existe en el agua de ribera (grasas y aceites) ya que el tiempo de retención en el filtrado fue muy bajo (TRH < 20 seg.) (Lesikar y Enciso, 2008).

Mediante una figura de barras, se establece el porcentaje de remoción de cada tratamiento.



Estadísticamente se establece que el tratamiento A es el mejor de la corrida de experimentos ya que utiliza menos cantidad de viruta.

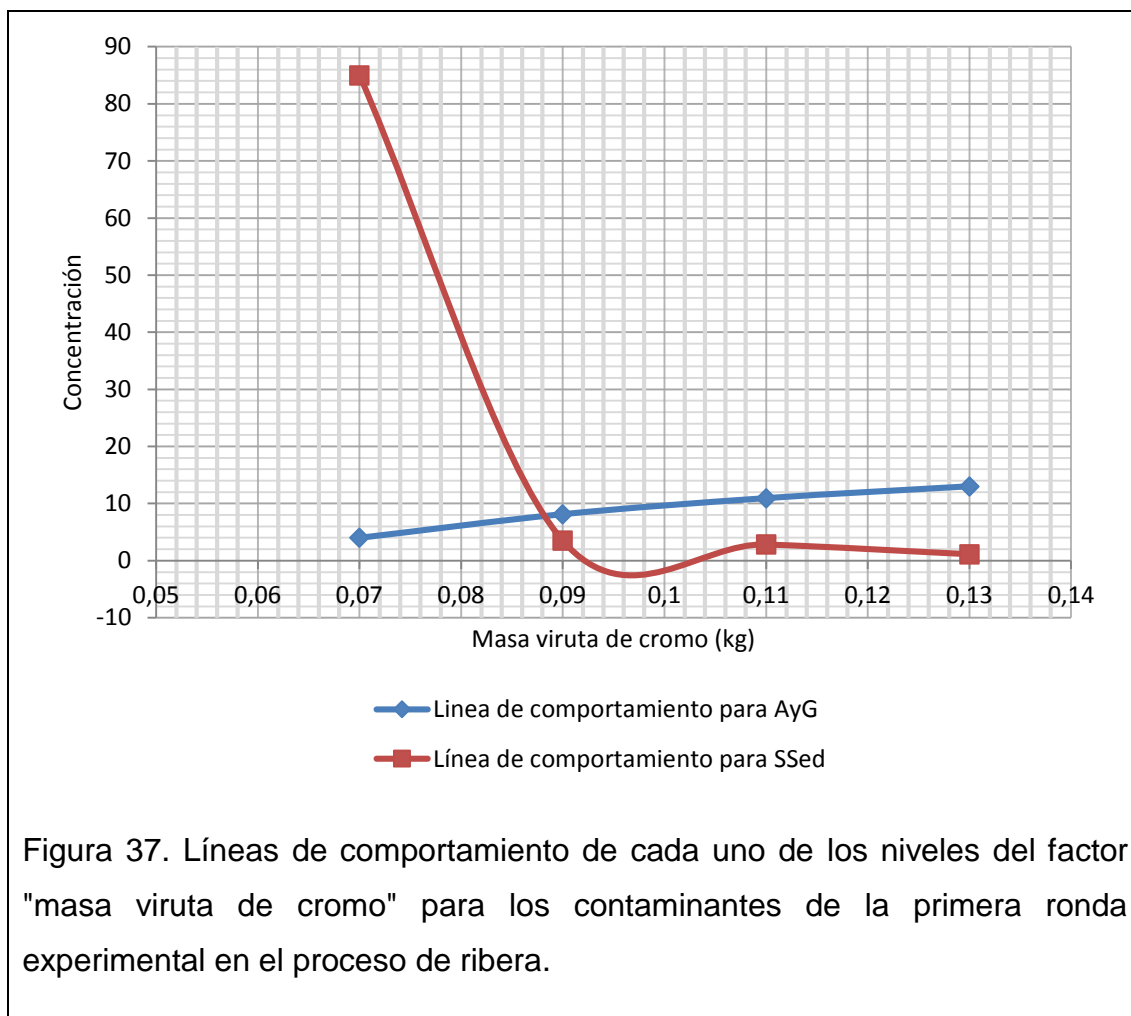
- Unificación de resultados

Se obtuvo los mejores tratamientos para cada contaminante:

Tabla 56. Mejores tratamientos para la remoción de los contaminantes de la primera ronda experimental en el proceso de ribera.

Contaminantes	Mejor tratamiento	Interpretación
Aceites y grasas	A	0,07 Kg
Sólidos sedimentables	B	0,09 Kg

Para establecer el mejor tratamiento para ambos contaminantes, con los datos analizados por ANOVA y LSD en los dos parámetros, se realiza una figura que representa las tendencias de cada uno referente al factor "masa viruta de cromo".



En el análisis de SSed, el tratamiento B era estadísticamente igual al tratamiento C y D; y en AyG, A era estadísticamente igual con el tratamiento B. Por lo tanto, para unificación de resultados y toma de decisión del mejor tratamiento para la remoción de ambos parámetros, se establece el tratamiento B.

4.3.2. Segunda ronda de experimentación

Con las mejores condiciones de la primera ronda experimental, se obtuvieron los resultados con los diferentes factores de estudio según el caso.

4.3.2.1. Diseño factorial de curtido

Se tiene a continuación los resultados arrojados a distintos tiempos de retención hidráulica:

Tabla 57. Variables de respuesta con dos réplicas de los distintos niveles del factor “tiempo de retención hidráulico” para el proceso de curtido en la segunda ronda experimental.

Tiempo de retención hidráulico (min)		1,20 (libre)	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	15,00
Variables de respuesta Cr (ppm)	Corrida	74,16	46,06	1,82	3,69	12,97	12,24	0,85
	Réplica 1	102,9	59,36	31,17	11,73	2,77	8,78	3,52
	Réplica 2	104,4	62,09	11,55	3,06	8,69	2,77	8,42

Se realizó un análisis estadístico del diseño experimental para determinar el mejor ensayo, al ser un diseño mono-factorial a distintos niveles, se tiene la hipótesis nula ($U_{\text{libre}} = U_{2\text{min}} = U_{4\text{min}} = U_{6\text{min}} = U_{8\text{min}} = U_{10\text{min}} = U_{15\text{min}}$) y alternativa ($U_i \neq U_j$ para algún $i \neq j$).

Con el análisis de la varianza y los resultados obtenidos se tiene la siguiente tabla estadística para la determinación de diferencia significativa:

Tabla 58. Análisis ANOVA para el diseño factorial de la segunda ronda experimental del proceso de curtido.

FV	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	F $_{\alpha, k-1, N-k}$	Valor-p
Efectos principales						
D: Tiempo de retención hidráulico	21350,30	6	3558,38	36,88	2,85	0,00
ERROR	1350,83	14	96,48	---	---	---
TOTAL	22701,10	20	---	---	---	---

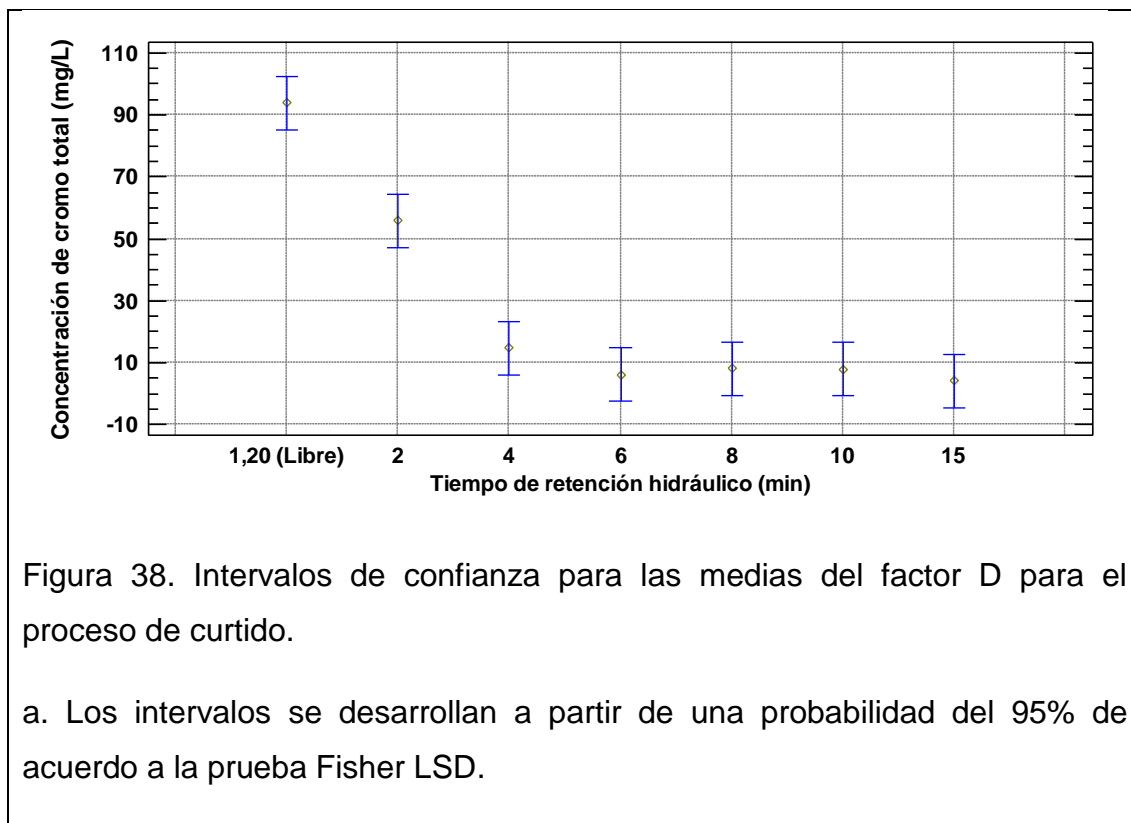
Se rechaza la hipótesis inicial ya que $F_o > F_{\alpha, k-1, N-k}$ o a su vez $\alpha > \text{valor-p}$, por lo tanto se acepta la hipótesis alternativa: al menos un tipo de tratamiento es diferente. Con la hipótesis inicial descartada se procede a determinar mediante LSD que medias provocan la diferencia. Por lo tanto, se procede a comparar entre todas las combinaciones posibles de medias, estableciendo su hipótesis inicial (cuando las medias puestas en comparación son iguales) y su hipótesis alternativa (cuando las medias puestas en comparación no son iguales).

Los resultados obtenidos en la siguiente tabla reflejan las comparaciones entre medias que resultan mayores al LSD:

Tabla 59. Análisis LSD entre los niveles del factor "tiempo de retención hidráulico" de la segunda ronda experimental para el proceso de curtido.

Comparación entre	$ \bar{Y}_i - \bar{Y}_j $	LSD
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{2\text{min}}$	38,00	17,20
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{4\text{min}}$	78,99	17,20
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{6\text{min}}$	87,68	17,20
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{8\text{min}}$	85,69	17,20
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{10\text{min}}$	85,91	17,20
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{15\text{min}}$	89,57	17,20
$\bar{Y}_{2\text{min}} - \bar{Y}_{4\text{min}}$	40,99	17,20
$\bar{Y}_{2\text{min}} - \bar{Y}_{6\text{min}}$	49,67	17,20
$\bar{Y}_{2\text{min}} - \bar{Y}_{8\text{min}}$	47,69	17,20
$\bar{Y}_{2\text{min}} - \bar{Y}_{10\text{min}}$	47,90	17,20
$\bar{Y}_{2\text{min}} - \bar{Y}_{15\text{min}}$	51,57	17,20

Los resultados obtenidos muestran que las medias de TRH= libre y TRH= 2min son estadísticamente diferentes a las demás medias del factor D ya que todas sus comparaciones resultaron mayores al LSD. Esto se observa en la figura 38.



La influencia del TRH se puede corroborar en los estudios hechos por Xu y Hao (2011) en donde se realizó experimentos de remoción del ion cromo con viruta por quimo-sorción obteniendo un 30% de remoción casi instantáneamente, un 79% luego de 10 minutos y un 92% luego de 30 minutos para un volumen de AARR de 50 mL con una concentración inicial de cromo total de 20 ppm y una masa de 0,1 gramos de viruta natural (no modificada). Según Klimiuk y Kulikowska (2005) el tiempo de retención hidráulico ayuda a la remoción del contaminante ya que existe un mayor tiempo de contacto entre los anclajes y los iones disueltos en el AARR cuando realizó estudios de remoción de nitrógeno contenido en lixiviados de basura por medio de caucho estireno-butadieno (SBR) a distintos TRH (2, 3, 6, y 12 días).

En la figura 38 se muestra una ligera tendencia en que el aumento del tiempo de retención en el filtro remueve más iones de cromo hasta TRH=4 min en donde subsecuentemente con los demás niveles del factor, el grado de remoción de cromo total se estabiliza y permanece igual estadísticamente. Se estableció que entre los niveles TRH=4 min y 6 min, el sistema de adsorción encuentra su equilibrio de adsorción química.

En la figura 39, se tiene el porcentaje de remoción de cada tiempo de retención en base a su promedio muestral:

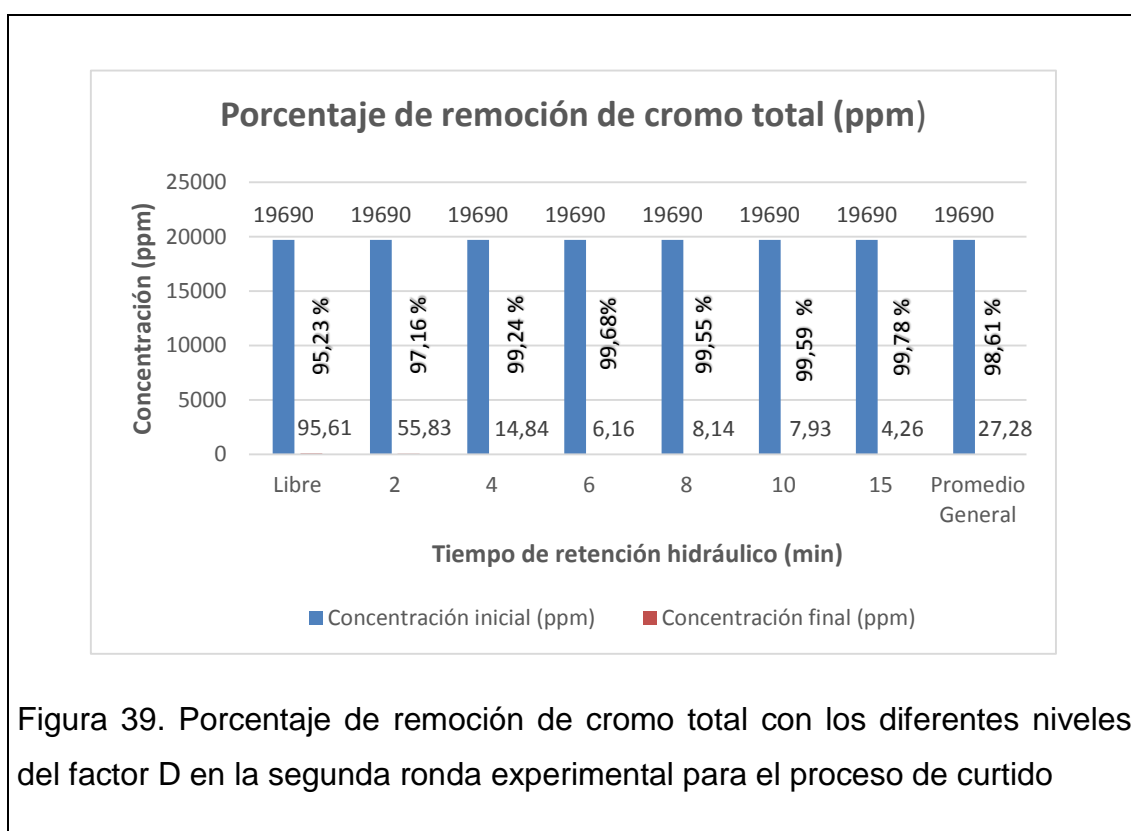


Figura 39. Porcentaje de remoción de cromo total con los diferentes niveles del factor D en la segunda ronda experimental para el proceso de curtido

Una vez realizado el análisis estadístico se determinó que para la mayor remoción de iones de cromo en el AARR, junto con los factores de la primera ronda ya analizados; la mejor corrida se tiene cuando TRH=4 min ya que los siguientes niveles de TRH (6, 8, 10 y 15) son iguales estadísticamente.

4.3.2.2. Diseño factorial de teñido

A continuación se presenta los resultados obtenidos a distintos tiempos de retención hidráulico en donde se realizó un análisis estadístico del diseño experimental para determinar el mejor ensayo.

Tabla 60. Variables de respuesta con dos réplicas de los distintos niveles del factor “tiempo de retención hidráulico” para el proceso de teñido en la segunda ronda experimental.

Tiempo de retención hidráulico (min)		0,60 (Libre)	2,00	4,00	6,00	8,00	15,00	30,00
Variables de respuesta color real (Pt/Co)	Corrida	421,9	93,90	90,39	97,42	105,3	206,3	169,4
	Réplica 1	602,7	189,6	106,2	82,48	114,1	89,51	89,51
	Réplica 2	473,6	65,80	80,73	104,4	206,3	126,4	123,7

Al ser un diseño mono-factorial a distintos niveles, se tiene la hipótesis nula ($U_{libre} = U_{2min} = U_{4min} = U_{6min} = U_{8min} = U_{15min} = U_{30min}$) y alternativa ($u_i \neq u_j$ para algún $i \neq j$). Con el análisis de la varianza y los resultados obtenidos, se tiene la tabla estadística para la determinación de diferencia significativa:

Tabla 61. Análisis ANOVA para el diseño factorial de la segunda ronda experimental del proceso de teñido.

FV	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	$F_{\alpha, k-1, N-k}$	Valor-p
Efectos principales						
D: Tiempo de retención hidráulico	$37,93 \times 10^4$	6	$6,32 \times 10^4$	20,60	2,85	0,00
ERROR	$4,29 \times 10^4$	14	$3,06 \times 10^3$	---	---	---
TOTAL	$42,23 \times 10^4$	20	---	---	---	---

Ya que $F > F_{\alpha, k-1, N-k}$ o a su vez $\alpha > \text{valor-p}$, se acepta la hipótesis alternativa: al menos un nivel es distinto estadísticamente, con la hipótesis inicial descartada, se procede a determinar mediante LSD que medias provocan la diferencia. Por lo tanto, se procede a comparar entre todas las combinaciones posibles de medias, estableciendo su hipótesis inicial (cuando las medias puestas en comparación son iguales) y su hipótesis alternativa (cuando las medias puestas en comparación no son iguales).

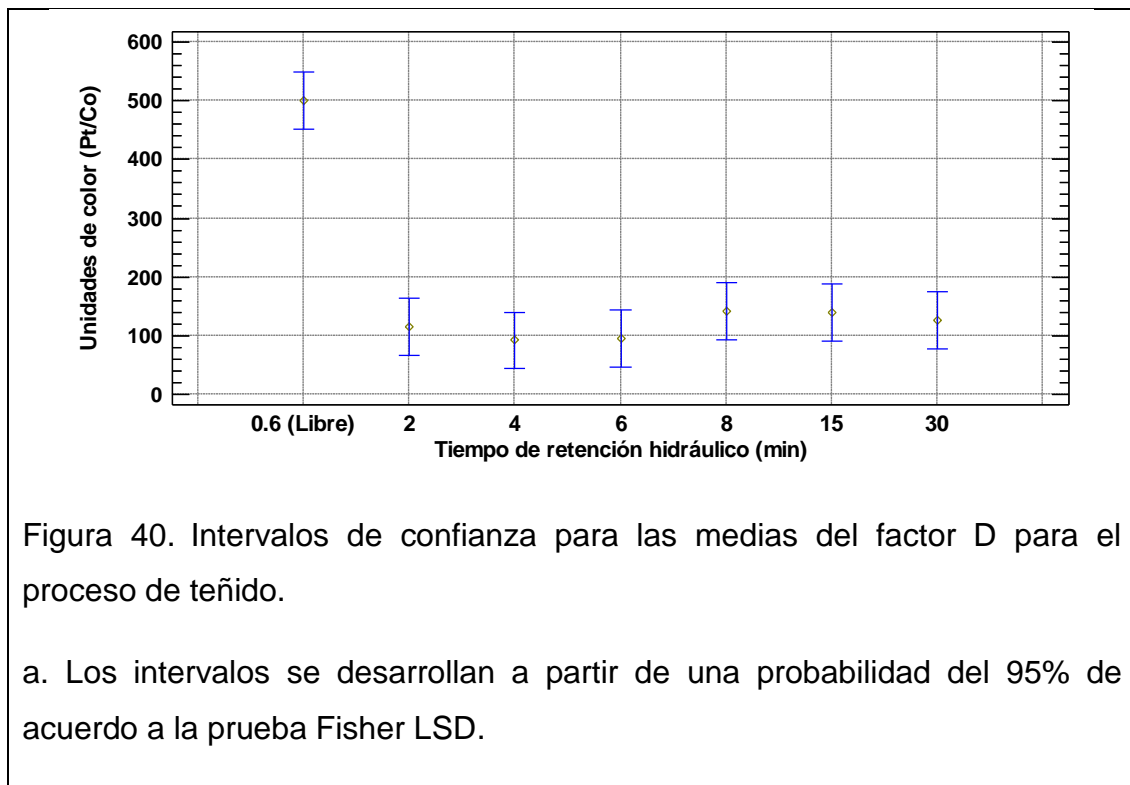
A continuación se muestra las comparaciones que salieron mayores al LSD:

Tabla 62. Análisis LSD entre los niveles del factor "tiempo de retención hidráulico" de la segunda ronda experimental para el proceso de teñido.

Comparación entre	$ \bar{Y}_i - \bar{Y}_j $	LSD
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{2\text{min}}$	383,02	97,01
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{4\text{min}}$	407,03	97,01
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{6\text{min}}$	404,69	97,01
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{8\text{min}}$	357,55	97,01
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{15\text{min}}$	358,72	97,01
$\bar{Y}_{\text{libre}} - \bar{Y}_{30\text{min}}$	371,90	97,01

En la tabla 62 se muestra que solo la media de TRH=libre es estadísticamente diferente a las demás medias del factor D, ya que todas sus comparaciones

resultaron mayores al LSD. En la figura 40 se aprecia una remoción considerable en TRH=2 min respecto TRH=libre debido a que tiene un tiempo de estancia aproximadamente tres veces mayor. En adelante, se aprecia una igualdad estadística lo que supone que el equilibrio de remoción llega entre los TRH de 0,6 min a 2 min.



Introducir un factor como “tiempo de retención hidráulico” en ensayos de remoción de adsorción de colorantes ha resultado significativo en las variables de respuesta. Por medio de varios adsorbentes tales como aserrín de madera, zeolita, bentonita, turba, arcillas, desechos de pescado, cenizas y desechos agroindustriales, se demostró en pruebas de laboratorio la influencia del TRH al dar una remoción de al menos 50% más con el triple de contacto que a TRH normal (10 seg) (Huber y Carré, 2012; Piccin et al., 2012). Se establece que a TRH=2 min se presenta la mejor remoción de color real.

- Presencia de cromo total en el AARR de teñido filtrado.

Los resultados obtenidos pueden estar influenciados por sustancias ajenas a las anilinas de la curtiembre que presentan color y afectan a la remoción real de color ya que el filtrado resultante puede o no tener remanentes de anilina. Entre dichas sustancias pueden estar trazas de cromo disuelto, que provienen del baño de la viruta, que a su vez cargan de color el agua filtrada. El mejor ensayo (cuando TRH=2 min) con sus dos réplicas, fueron analizadas obteniéndose:

Tabla 63. Concentración de cromo real en el mejor ensayo de la segunda ronda experimental para el proceso de teñido.

Factor (Nivel)	Nivel	Color real (Pt/Co)	Cromo total (ppm)
D (-2)	Corrida	90,39	17,33
	Réplica 1	106,20	12,09
	Réplica 2	80,73	14,28
Promedio		92,44	14,56

Se puede notar la presencia de iones cromo en el agua residual de teñido filtrada, lo que afecta los resultados puesto que los iones de cromo emiten un color. Para comprobar si el cromo encontrado estaba inicialmente en el AARR de teñido o a su vez el resultado del baño de la viruta, se hizo tres filtraciones con 1 L de agua potable (incolore) con 0,5 kg de la viruta modificada a 0,1% m/V H₂SO₄, dando como resultados:

Tabla 64. Concentración de cromo total y color real en el agua potable filtrada en la viruta modificada al 0,1% m/V H₂SO₄.

Ensayos	Color real (Pt/Co)	Cromo total (ppm)
Corrida	6,85	12,25
Réplica 1	8,71	15,89
Réplica 2	10,15	16,93
Promedio	8,57	15,02

Con los resultados de la tabla 64, se comprueba que la presencia de cromo en el agua residual de teñido se debe al baño de la viruta ya que ésta genera un color. La viruta modificada posiblemente expulsa iones de cromo en el lavado porque tiene una estructura hidrolizada parcialmente a pH 2,96.

Por lo tanto, sabiendo la cantidad de color real atribuido a la presencia de cromo en el filtrado de teñido, se puede deducir el porcentaje de aportación de color al total analizado, el cual es 7,36%.

Con lo que se puede establecer el porcentaje de remoción de color en el agua residual de teñido sin tener en cuenta el color que genera las trazas de cromo:

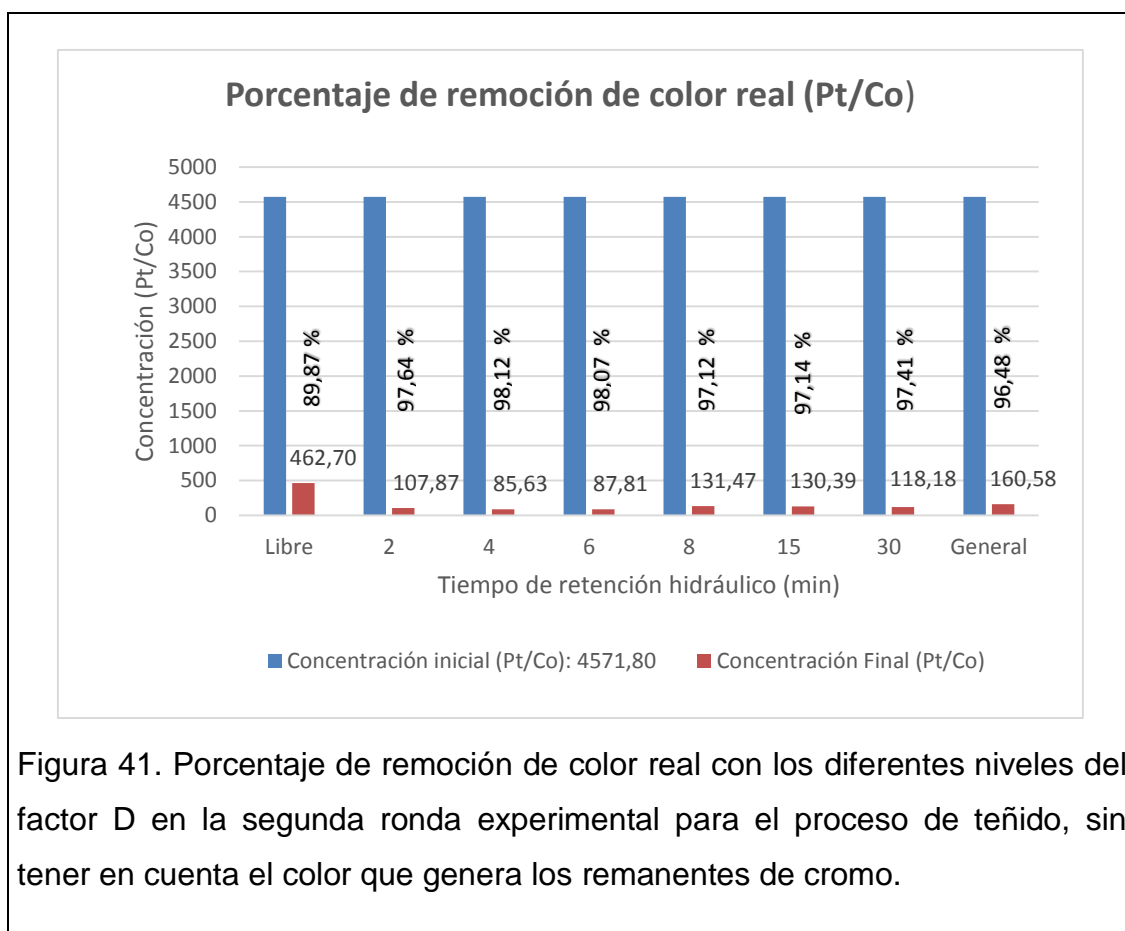


Figura 41. Porcentaje de remoción de color real con los diferentes niveles del factor D en la segunda ronda experimental para el proceso de teñido, sin tener en cuenta el color que genera los remanentes de cromo.

Dichos resultados aún pueden seguir siendo afectados por otro tipo de compuestos presentes en el AARR de teñido puesto que el proceso de teñido y engrasado se realiza en el mismo baño, por lo que el AARR es la mezcla de ambos procesos. Dependiendo del engrasante (en base a aceite vegetal,

animal o artificial) puede o no estar aportando color al AARR recogida para las corridas experimentales (Tigsi, 2013).

4.3.2.3. Diseño factorial de ribera

A continuación se detalla los resultados obtenidos a diferentes tiempos de retención hidráulica y volumen de AARR:

Tabla 65. Variables de respuesta con los distintos niveles de los factores “tiempo de retención hidráulico” y “volumen del AARR” para el proceso de ribera en la segunda ronda experimental.

TRH (min)		0,30 (Libre)		2,00		5,00	
		AyG _{ij} (mg/L)	Sed _{ij} (mL/L)	AyG _{ij} (mg/L)	Sed _{ij} (mL/L)	AyG _{ij} (mg/L)	Sed _{ij} (mL/L)
Volumen del AARR (L)	1,00	18,20	1,80	20,80	0,50	28,20	0,40
		16,20	1,00	17,50	2,00	31,30	0,20
		15,90	0,80	27,20	0,50	26,50	2,20
	1,15	25,90	6,00	75,60	0,10	18,60	1,00
		24,70	1,80	58,30	1,30	13,90	0,50
		39,20	0,30	74,30	0,40	33,40	0,50
	1,30	50,71	0,10	92,80	0,40	92,60	1,00
		60,70	0,40	75,30	1,20	93,70	3,50
		67,61	0,30	84,80	0,30	85,50	1,20

Con los resultados obtenidos, se analiza estadísticamente las variables de respuesta con el ANOVA, teniendo en cuenta su hipótesis nula e hipótesis alternativa para los dos contaminantes:

Tabla 66. Hipótesis inicial del diseño factorial de la segunda ronda experimental del proceso de ribera.

Factor	D	Hipótesis inicial: H_0	Hipótesis alternativa: H_1
	E	Efecto de tiempo de retención hidráulico (D) = 0	Efecto de tiempo de retención hidráulico (D) \neq 0
Interacción	DE	Efecto de volumen del AARR (E) = 0	Efecto de volumen del AARR (E) \neq 0
		Efecto de tiempo de retención hidráulico x volumen del AARR (DE) = 0	Efecto de tiempo de retención hidráulico x volumen del AARR (DE) \neq 0

- Análisis y discusión: sólidos sedimentables

Con un rango de confianza de 95%, se obtiene la matriz ANOVA para SSed:

Tabla 67. Análisis ANOVA para el diseño factorial de la segunda ronda experimental para SSed del proceso de ribera.

FV	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	$F_{\alpha, k-1, N-k}$	Valor-p
Efectos principales						
D: Tiempo de retención hidráulico	0,72	2	0,36	0,24	3,55	0,79
E: Volumen del AARR	1,92	2	0,96	0,64	3,55	0,54
Interacciones						
DE: Tiempo de retención hidráulico por Volumen del AARR	11,14	4	2,78	1,84	2,93	0,16
ERROR	27,28	18	1,51	---	---	---
TOTAL	41,08	26	---	---	---	---

Se acepta la hipótesis nula ya que $F_o < F_{\alpha, k-1, N-k}$ o a su vez $\alpha < \text{valor-p}$, para los dos factores y su respectiva interacción.

Cabe acotar que al comprobar la igualdad estadística el factor D no es útil para este caso ya que como se mencionó anteriormente, la remoción de sólidos sedimentables depende de la altura del filtro. El factor D es importante cuando se remueven contaminantes de forma química (adsorción química e intercambio iónico) ya que el tiempo de contacto entre el contaminante solubilizado y el sorbente influye en éste proceso (Dula, Sijar y Kitte, 2014).

Dado que los dos factores no tienen una ponderación estadística, se elige como mejor corrida al ensayo sin tiempo de retención controlado y con un volumen AARR de 1,30 L por cada 0,09 kg de viruta (D= -1; E= +1). Con lo cual, se tiene un porcentaje de remoción de 99,54% ya que la concentración de SSed disminuye de 175 mL/L a 0,26 mL/L.

- Comparación con tecnologías existentes para la remoción de sólidos sedimentables.

Una de las mejores y pocas tecnologías para la remoción de SSed es el sistema de cribado/rejilla utilizado en el pre-tratamiento de casi todos los sistemas de purificación de AARR domésticas o industriales. En la tabla 68 se compara esta tecnología con la tecnología de investigación:

Tabla 68. Tecnologías existentes para la remoción de sólidos sedimentables.

Tecnología	Porcentaje de remoción máxima (%)	Co (mL/L)	Volumen de AARR a tratar (L)	TRH	Referencia
Viruta	99,54	175,00	1,30	Libre	Autor
Cribado	94,00	760,00	4320,00	Libre	(Armas, 2014)

a. La tecnología de cribado tiene una inclinación vertical de 30-45° de las rejillas; una sección de rejillas con un espacio de 50-100 mm entre barrotes para retención de sólidos gruesos y una sección de rejillas con un espacio de 3-10 mm entre barrotes para retención de sólidos finos.

En la tabla anterior se expresa el alto grado de eficiencia del sistema de cribado que a pesar de su menor porcentaje de remoción comparado con la viruta, ésta remueve mayores volúmenes de AARR con concentraciones iniciales más altas.

Por otro lado, el alto grado de remoción de la viruta posiblemente se debe a que los espacios entre las partículas son muy reducidos dificultando el paso de sólidos a través del filtro mientras que el sistema de cribado tiene un espacio entre barras de 3 mm.

- Análisis y discusión: aceites y grasas

Con los resultados obtenidos, la hipótesis inicial y alternativa descrita en la tabla 66, con un rango de confianza de 95%, se obtiene la matriz ANOVA para AyG:

Tabla 69. Análisis ANOVA para el diseño factorial de la segunda ronda experimental para AyG del proceso de ribera.

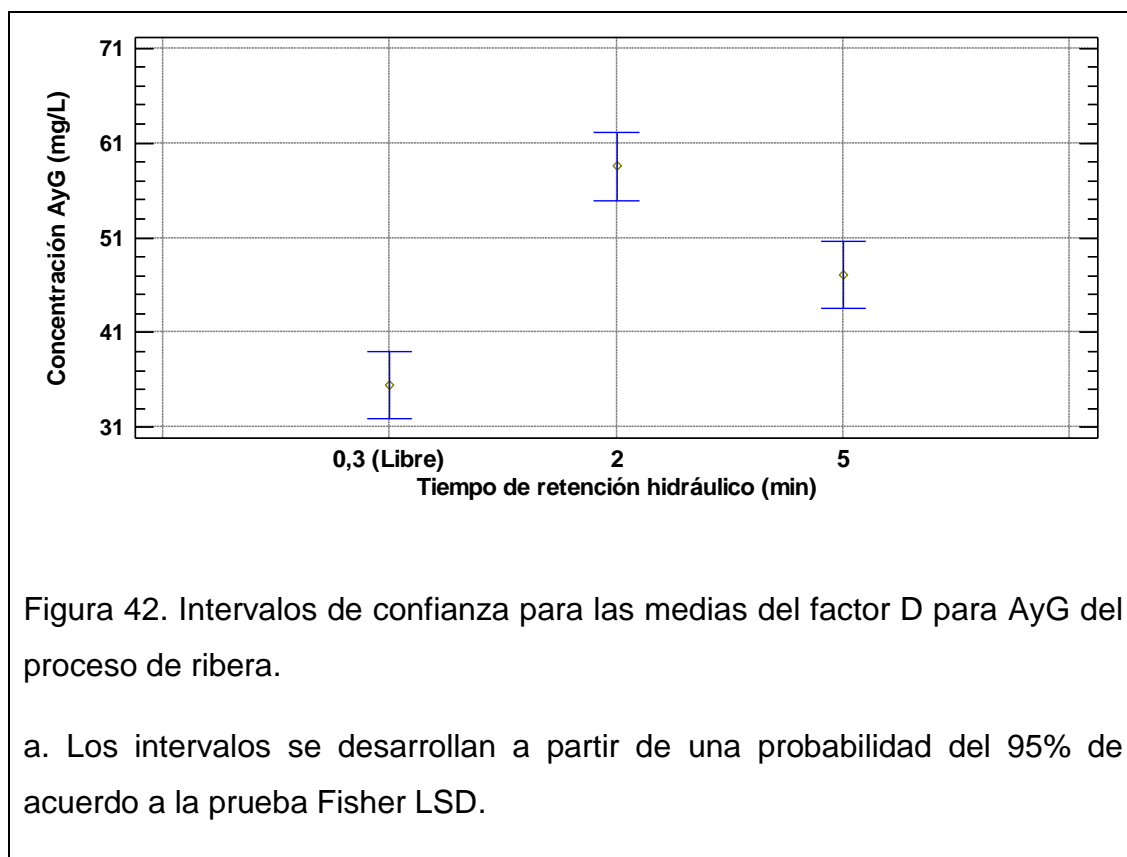
FV	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_o	F_{α, k-1, N-k}	Valor-p
Efectos principales						
D: Tiempo de retención hidráulico	13964,60	2	6892,28	151,1	3,55	0,00
E: Volumen del AARR	2630,17	2	1315,08	28,47	3,55	0,00
Interacciones						
DE: Tiempo de retención hidráulico x Volumen del AARR	3450,01	4	862,50	18,67	2,93	0,00
ERROR	831,37	18	46,18	---	---	---
TOTAL	20876,10	26	---	---	---	---

Con la matriz calculada, se acepta la hipótesis alternativa ya que $F_o > F_{\alpha, k-1, N-k}$ o a su vez $\alpha > \text{valor-p}$, para los dos factores y su respectiva interacción.

A continuación se analizan los dos factores con su respectiva interacción que han resultado con significancia estadística en la variable de respuesta:

a) Factor D

Se aprecia como a TRH=libre, la remoción de aceites y grasas es la óptima comparada con los demás niveles del factor; en donde su remoción disminuye en el nivel intermedio y superior (ver figura 42).



La disminución en la remoción del contaminante al aumentar el tiempo de retención hidráulico posiblemente se debe a dos razones:

- 1) Los agregados hidrofóbicos formados en el interior de la viruta, sufren un sobredimensionamiento que produce un desprendimiento de cierta parte

del agregado y forma una micela libre depuesta nuevamente en el AARR (Grammoun et al., 2006; Marcey, 2001).

- 2) La viruta empieza a captar humedad y con ello disminuye (tapa) los sitios de anclaje hidrofóbico que están dispuestos, dando lugar a que aceites y grasas formen varias micelas no ancladas. En la siguiente figura se puede notar el colágeno a distintos intervalos de humedad en donde las moléculas de agua es de color azul-lavanda que está rodeando (encapsulando) al colágeno (Grammoun et al., 2006; Marcey, 2001).

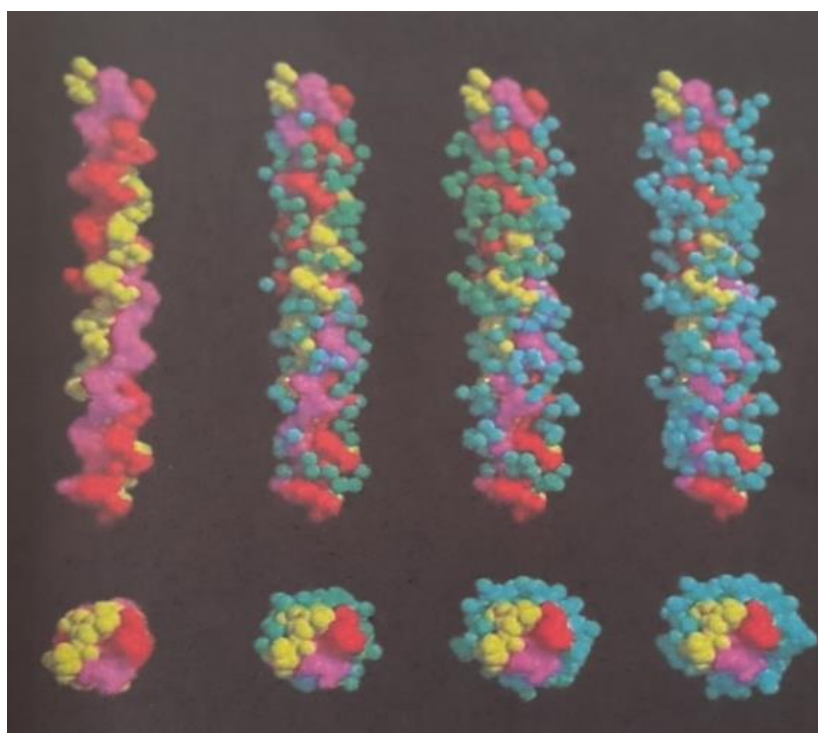
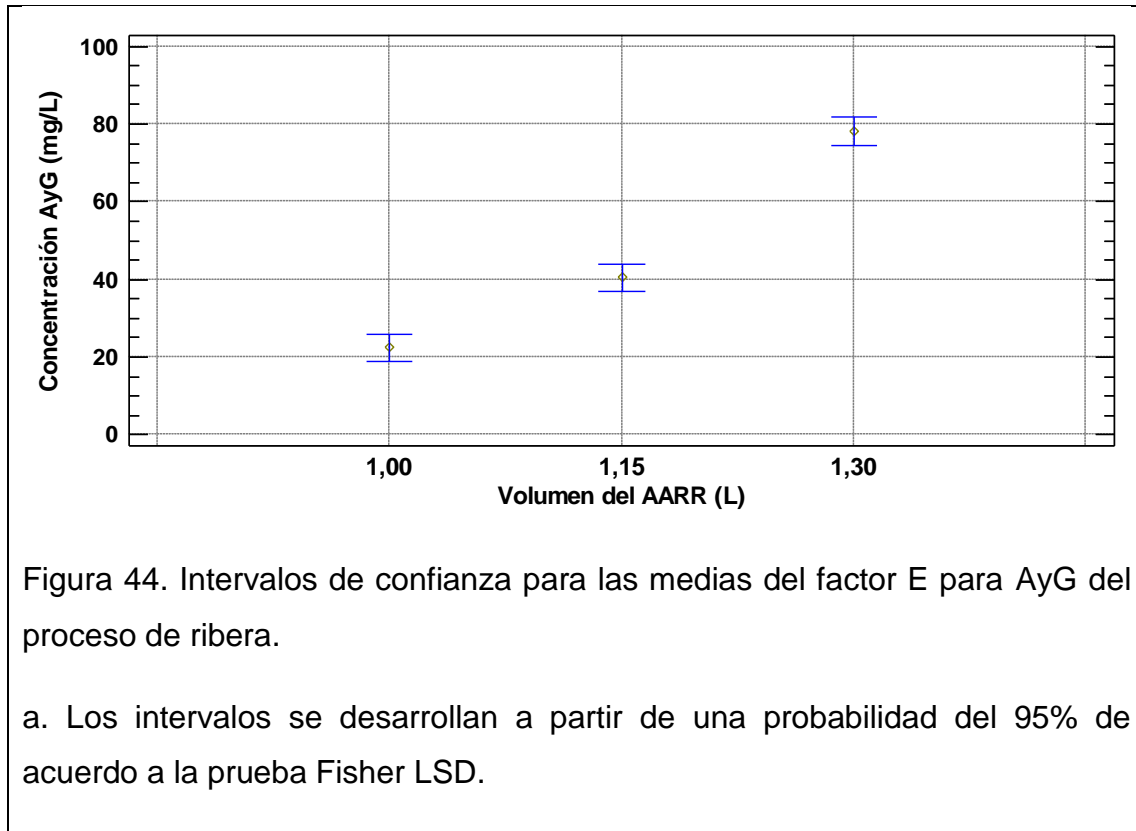


Figura 43. Macro-molécula de colágeno curtido rodeado de moléculas de agua. Tomado de Bella, Brodsky y Berman, 1995.

Comportamientos similares ocurrieron en la primera ronda experimental (ver punto 4.3.1.3.) en la que la remoción de AyG decrece a medida que aumenta la cantidad de viruta, que por ende, al tener que atravesar mayor distancia en el filtro el AARR, aumenta el tiempo de retención en el mismo.

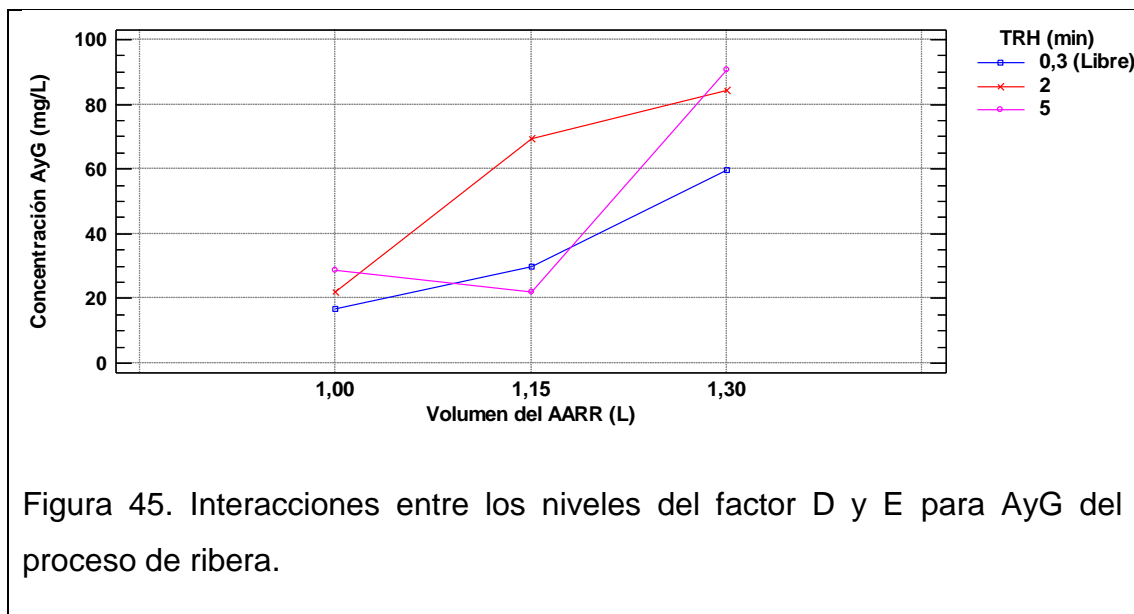
b) Factor E



En la figura 44 se observa que el grado de remoción de AyG disminuye a medida que la cantidad de AARR aumenta debido a la carga contaminante que tiene cada volumen de AARR.

Otra posibilidad es que al tener mayor cantidad de agua, el AARR entra con un caudal suficiente para ir lavando las grasas y aceites absorbidos inicialmente lo que justifica su tendencia descrita en la figura anterior.

c) Interacción DE



En la figura se aprecia cinco posibles combinaciones que pueden resultar en el mejor ensayo experimental: (E=-1; D=-1); (E=-1; D=0); (E=-1; D=+1); (E=0; D=-1); (E=0; D=+1); se realiza un análisis estadístico con el LSD para verificar cuales son estadísticamente iguales o diferentes.

En la siguiente tabla se muestra los valores de las comparaciones mayores al LSD:

Tabla 70. Análisis LSD entre diferentes combinaciones del factor D y E para el proceso de ribera.

Comparación	Valor	LSD
$ \bar{Y}_{E=-1(D=-1)} - \bar{Y}_{E=-1(D=+1)} $	11,90	11,65
$ \bar{Y}_{E=-1(D=-1)} - \bar{Y}_{E=0(D=-1)} $	13,17	11,65

Basados en la tabla anterior, se descarta las combinaciones (E=-1; D=+1) y (E=0; D=-1) ya que al salir estadísticamente diferentes a (E=-1; D=-1), éstas combinaciones tienen porcentajes de remoción menores.

Teniendo el mismo nivel inferior del factor “volumen del AARR” se puede descartar la combinación (E=-1; D=0) ya que al ser estadísticamente igual a (E=-1; D=-1), ésta primera necesita de un TRH=2 min.

Con las dos combinaciones restantes, poniéndolos sobre la misma carga inicial del nivel intermedio del factor D (1,15 L), basados en sus porcentajes de remoción calculados estadísticamente de 93,20 y 91,17% para las combinaciones de (E=-1; D=-1) y (E=0; D=+1) respectivamente, se tiene sus carga finales:

Tabla 71. Cargas finales de las dos posibles combinaciones como mejor ensayo en el proceso de ribera en la segunda ronda experimental.

Combinación	Carga inicial	Carga final
(E=-1; D=-1)	286,00 mg	19,44 mg
(E=0; D=+1)		25,25 mg

Con la tabla anterior, se puede concluir que la combinación (E=-1; D=-1) es la mejor pues su carga final es menor.

- Comparación con tecnologías existentes para la remoción de aceites y grasas.

Actualmente la remoción de aceites y grasas de cualquier tipo de AARR, se realiza mediante procesos de gravedad, tamices, tanques de separación y trampas; que a pesar de su alta inversión, son eficaces y tratan grandes volúmenes de AARR con concentraciones del contaminante a nivel industrial.

En la tabla 72 se compara las tecnologías mencionadas con la tecnología de investigación:

Tabla 72. Tecnologías existentes para la remoción de aceites y grasas.

Tecnología	Porcentaje de remoción máxima (%)	Co (mg/L)	Volumen de AARR a tratar (L)	TRH	Referencia
Viruta modificada	93,26	248,70	1	30 seg	Autor
Trampas de aceite	65,00	500,00	1000	30 min	(Sainz, 2004)
Separadores API	85,00	500,00	1000	1 hora	
Separadores de placa	95,00	500,00	1000	30 min	
Tanques gravimétricos	99,00	500,00	1000	12-36 horas	

En la tabla 72 se observa como las demás tecnologías tienen altos grados de remoción para concentraciones a nivel industrial (ya que sus concentraciones son casi el doble de las concentraciones iniciales dadas en las corridas experimentales). De igual forma, su capacidad de descontaminación es mucho mayor en volúmenes de AARR que la tecnología de viruta lo cual es excelente para procesos donde sus cantidades de AARR sean similares a los 1000 L/diarios.

Por otro lado el beneficio de la viruta es su costo, ya que es insignificante comparado con las demás tecnologías que tienen inversiones mayores a los USD 5000 (Sainz, 2004). De igual forma, en cuanto al tiempo de retención hidráulico, la viruta es superior sobre todo respecto a los tanques gravimétricos los cuales por simple diferencia de densidad, separan los aceites (hidrofóbicos) del agua, proceso que tarda en realizarse. Los separadores API y de placa tienen tamices que forzan una separación pronta, completan su remoción a media hora de iniciado el proceso; las dos tecnologías son mucho más caras que los tanques gravimétricos.

- Unificación de resultados

En resumen, se obtuvo los mejores ensayos para cada contaminante:

Tabla 73. Mejores combinaciones para la remoción de cada uno de los contaminantes del proceso de ribera en la segunda ronda experimental.

Contaminantes	Mejor ensayo	Interpretación
Aceites y grasas	E=-1	1 L de AARR
	D=-1	TRH= Libre
Sólidos sedimentables	E=+1	1,30 L de AARR
	D=-1	TRH= Libre

Se aprecia que sus combinaciones no son las mismas a excepción del factor D donde coinciden en sus niveles, con los datos analizados por ANOVA y LSD en los dos contaminantes, se desarrolla una figura donde se expresa las tendencias de cada uno de los contaminantes referente al factor E.

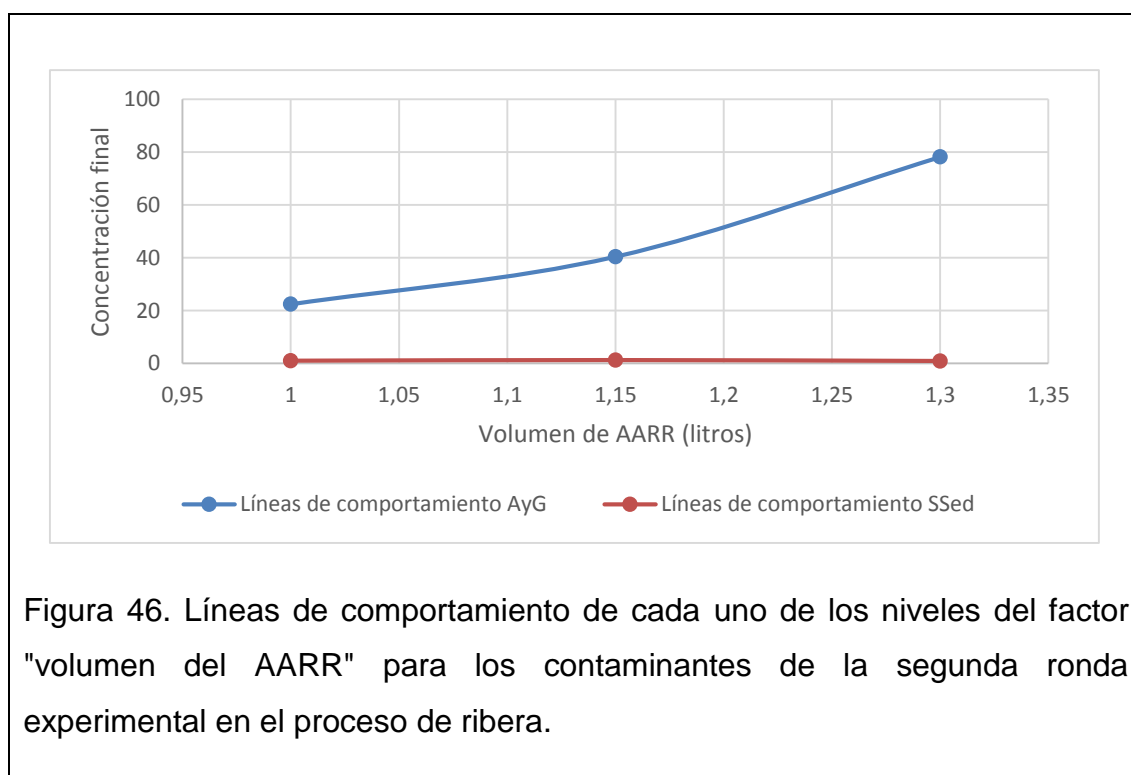


Figura 46. Líneas de comportamiento de cada uno de los niveles del factor "volumen del AARR" para los contaminantes de la segunda ronda experimental en el proceso de ribera.

Como para SSed los niveles del factor E son estadísticamente iguales, se toma la decisión solo en base a AyG que alcanza su máxima remoción cuando el volumen de AARR es de 1 L (E=-1). Se establece la mejor combinación para (D=-1; E=-1) puesto que su grado de remoción de SSed no decrece si se le cambia su nivel del factor E de (E=+1) a (E=-1).

Con el mejor ensayo se tiene un porcentaje de remoción de 99,31% para SSed y de 93,26% para AyG, en las condiciones de: 0,09 kg de masa de viruta, un TRH libre y un volumen de AARR de un litro.

4.3.3. Tercera ronda de experimentación

4.3.3.1. Diseño factorial de curtido

Con las mejores condiciones, se obtuvieron los siguientes resultados con diferentes volúmenes del AARR.

Tabla 74. Variables de respuesta con dos réplicas con distintos niveles del factor “volumen del AARR” para el proceso de curtido en la tercera ronda experimental.

Volumen del AARR (L)		1,00	1,10	1,20	1,30
Variables de respuesta Cr (ppm)	Corrida	1,82	43,23	68,34	130,01
	Réplica 1	31,17	55,43	78,89	110,34
	Réplica 2	11,55	36,90	88,34	99,34

Se realizó un análisis estadístico del diseño experimental para determinar el mejor ensayo, al ser un diseño mono-factorial a distintos niveles se tiene la hipótesis nula ($u_{1L} = u_{1,10L} = u_{1,20L} = u_{1,30L}$) y alternativa ($u_i \neq u_j$ para algún $i \neq j$). Con

el análisis de la varianza y los resultados obtenidos, se tiene la siguiente tabla estadística para la determinación de diferencia significativa.

Tabla 75. Análisis ANOVA para el diseño factorial de la tercera ronda experimental del proceso de curtido.

FV	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	Valor-p
Efectos principales					
D: Volumen del AARR	17701,60	3	5900,54	34,11	0,00
ERROR	1383,85	8	172,98	---	---
TOTAL	19085,50	11	---	---	---

Se rechaza la hipótesis inicial ya que $\alpha > \text{valor-p}$, por lo tanto se acepta la hipótesis alternativa: al menos una media es diferente.

Con la hipótesis inicial descartada, se procede a determinar mediante LSD que medias provocan la diferencia. Por lo tanto, se procede a comparar entre todas las combinaciones posibles de medias, estableciendo su nueva hipótesis inicial (cuando las medias puestas en comparación son iguales) y su hipótesis alternativa (cuando las medias puestas en comparación no son iguales).

Por lo que se tiene las comparaciones que salieron mayores al LSD:

Tabla 76. Análisis LSD entre los niveles del factor "volumen del AARR" de la tercera ronda experimental para el proceso de curtido.

Comparación entre	$ \bar{Y}_i - \bar{Y}_j $	LSD
$\bar{Y}_{1L} - \bar{Y}_{1,10}$	30,34	19,96
$\bar{Y}_{1L} - \bar{Y}_{1,20}$	63,67	19,96
$\bar{Y}_{1L} - \bar{Y}_{1,30}$	98,38	19,96
$\bar{Y}_{1,10L} - \bar{Y}_{1,20}$	33,33	19,96
$\bar{Y}_{1,10L} - \bar{Y}_{1,30}$	68,04	19,96
$\bar{Y}_{1,20} - \bar{Y}_{1,30}$	34,70	19,96

Los resultados obtenidos muestran que todas las medias son diferentes entre sí ya que todas sus posibles comparaciones resultaron mayores al LSD.

Este resultado estadístico es corroborado en la siguiente figura donde se muestra que ninguna de las cotas de confianza se solapan entre sí.

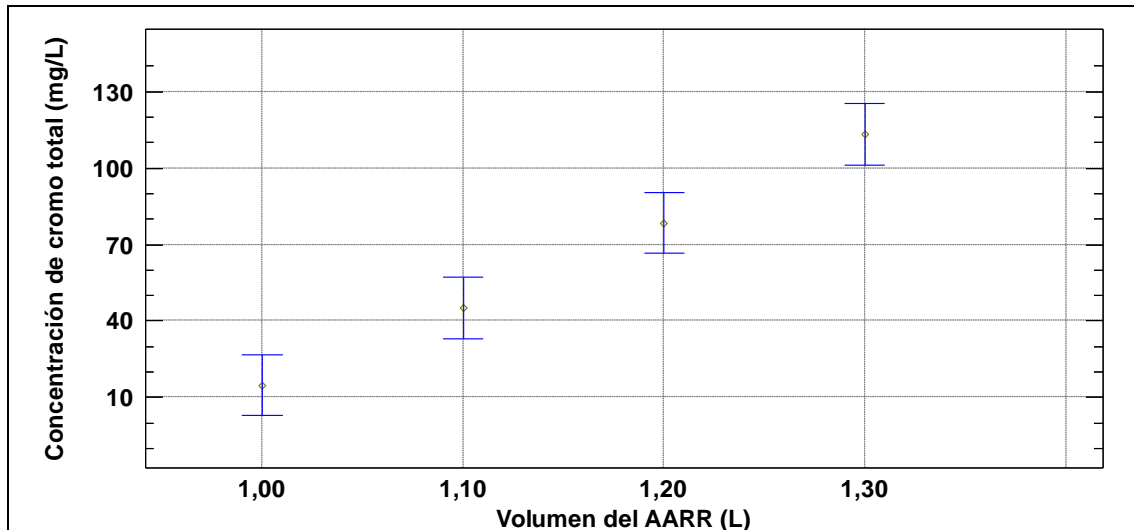


Figura 47. Intervalos de confianza para las medias del factor E para el proceso de curtido.

a. Los intervalos se desarrollan a partir de una probabilidad del 95% de acuerdo a la prueba Fisher LSD.

Su notable significancia estadística se debe a que la carga inicial de cada una de los ensayos es distinto por lo que no se mantiene el mismo porcentaje de remoción logrado en la segunda ronda experimental con 1 litro de AARR.

Se concluye que la máxima capacidad de remoción de la viruta se alcanza en el primer nivel del factor E. En suma, se tiene las mejores condiciones establecidas para lograr la mayor remoción posible de cromo total:

Tabla 77. Mejores niveles de todos los factores analizados para la remoción de cromo total en el proceso de curtido.

Factor	Nivel	Valor
A (Masa viruta de cromo)	+1	0,80 kg
B (Modificación química con NaOH)	-1	0,30 % m/V
C (pH del AARR)	+1	5,90
D (Tiempo de retención hidráulico)	-1	4 min
E (Volumen del AARR)	-2	1 L

- Cantidad de cromo adsorbido por gramo de viruta

Con el mejor ensayo, se puede establecer la cantidad de iones cromo que logró adsorber un gramo de viruta. Utilizando la fórmula de Piccin et al. (2012), se tiene:

$$q_{eq} = (C_0 - C_t) * V / w \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde:

q_{eq} : cantidad de cromo adsorbida (mg/g)

C_0 : concentración inicial (mg/L)

C_t : concentración final (mg/L)

V : volumen del AARR (L)

w : peso de la viruta (a humedad óptima) (g)

Con el promedio muestral del mejor ensayo experimental, se tiene una magnitud de adsorbancia de 24,46 mg Cr/ g de viruta modificada.

- Comparación con tecnologías existentes

A la mejor corrida experimental, se lo comparó con tecnologías de adsorción existentes en el mercado actual para analizar su rendimiento:

Tabla 78. Tecnologías existentes para la remoción de cromo total por quimisorción.

Tecnología	Remoción máxima (%)	Co (ppm)	TRH	q (mg Cr _T /g adsorbente)	Referencia
Viruta modificada	99,92	19690,00	4 min	24,46	Autor
Cáscara de arroz (tratada con ácido fosfórico 1M)	95,00	100,00	480 min	4,75	(Eggs et al., 2012)
Inóculos bacterianos	70,00	35,00	9 días	0,35	(Guevara, 2010)
Actinobacterias streptomycetes sp.	73,90	50,00	4 horas	3,079	(Sharman y Goyal, 2009)
Arcilla adsorbente modificada	95,00	660,00	15 horas	6,27	(Bottia y Zambrano, 2005)
Micro-alga	92,40	85,60	40 horas	1,75	(Pellón, 2011)
Carbón activado	99,70	150,00	3 horas	50,00	(Fahim et al., 2006)

La mayoría de adsorbentes alcanzan niveles de remoción superiores al 90% pero solamente en la tecnología de la viruta modificada se utilizó AARR de curtido real en contraste con las demás tecnologías en las que se utilizó soluciones artificiales de cromo vertiendo dióxido de cromo en agua destilada.

En el tiempo mínimo de contacto entre el sorbato y el adsorbente, la tecnología de la viruta modificada es la que tiene el menor tiempo de contacto para alcanzar la mejor remoción. Para las demás tecnologías los tiempos de contacto a más de ser mayores, necesitaron condiciones óptimas para remover

romo, tales como los inóculos bacterianos o las actinobacterias que durante su proceso de remoción, requerían de una temperatura, humedad y concentración del sustrato adecuado para alcanzar porcentajes de remoción de 70 y 73,9%, respectivamente.

Por otra parte, solo las tecnologías de índole biológico tuvieron limitaciones en las concentraciones iniciales de cromo, pues el estado de tolerancia que ejercen los microorganismos ante un medio con cromo disminuye si la concentración aumenta, su estado cambia a desinhibición de crecimiento o a su vez a muerte por intoxicación. Por lo que se recomienda usarlo como tratamiento secundario para la remoción de bajos remanentes de cromo encontrados en el AARR. De igual forma, estas tecnologías producen cantidades altas de residuos sólidos, sobre todo para los incólulos bacterianos y las micro-algas que generan 30 y 303 gramos, respectivamente, por cada litro de AARR tratada. (Guevara, 2010; Pellón, 2011).

En los estudios de cáscara de arroz, arcilla y carbón activado no se indica posibles limitantes en las concentraciones iniciales por lo que los ensayos realizados en laboratorio recalcan que su eficiencia se puede mantener para la remoción de concentraciones reales de cromo de AARR de una tenería, suponiendo así su factibilidad de que sirva a nivel industrial.

Dentro de la cantidad de cromo adsorbida/gramo de adsorbente, el carbón activado es el que tiene la mejor relación, con casi el doble respecto a la tecnología de la viruta modificada. Esto se debe a que la superficie de contacto del carbón activado (520,55 m²/g) es mayor que la de la viruta (1,12 m²/g).

Respecto a sus costos de producción, se considera los siguientes puntos: costos unitario, cantidad de agente sorbente, condiciones ambientales óptimas y vida útil.

- Respecto al primer punto, la viruta ejerce una ventaja ya que comercialmente no tiene precio por la desvalorización dada en las tenerías.
- Respecto a la cantidad de agente sorbente, las actinobacterias necesitan tan solo de una décima de gramo para tratar un litro de solución de cromo,

en contraste con los 800 gramos necesarios de viruta modificada (Sharman y Goyal, 2009).

- Respecto a las condiciones ambientales, las tecnologías no biológicas tienen ventajas por ser flexibles a cualquier tipo de condiciones externas.
- Respecto a la vida útil, en todas las tecnologías no se especificó un posible re-uso para nuevamente remover cromo.

4.3.3.2. Diseño factorial de teñido

Con las mejores condiciones, se obtuvieron los siguientes resultados con diferentes volúmenes del AARR.

Tabla 79. Variables de respuesta con dos réplicas con distintos niveles del factor “volumen del AARR” para el proceso de teñido en la tercera ronda experimental.

Volumen del AARR (L)		1,00	1,15	1,30	1,45
Variables de respuesta Color (Pt/Co)	Corrida	93,90	140,34	179,43	210,23
	Réplica 1	189,64	123,45	160,30	191,34
	Réplica 2	65,80	119,23	150,34	226,54

Se realizó un análisis estadístico del diseño experimental para determinar el mejor ensayo. Al ser un diseño mono-factorial a distintos niveles, se tiene la hipótesis nula ($u_{1L} = u_{1,15L} = u_{1,30L} = u_{1,45}$) y alternativa ($u_i \neq u_j$ para algún $i \neq j$).

Con el análisis de la varianza y los resultados obtenidos, se tiene la siguiente tabla estadística para la determinación de diferencia significativa.

Tabla 80. Análisis ANOVA para el diseño factorial de la tercera ronda experimental del proceso de curtido.

FV	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	Valor-p
Efectos principales					
E: Volumen del AARR	20181,80	3	6727,28	3,89	0,04
ERROR	13842,50	8	1730,31	---	---
TOTAL	34024,30	11	---	---	---

Se rechaza la hipótesis inicial ya que $\alpha > \text{valor-p}$, por lo tanto se acepta la hipótesis alternativa: al menos un tipo de tratamiento es diferente.

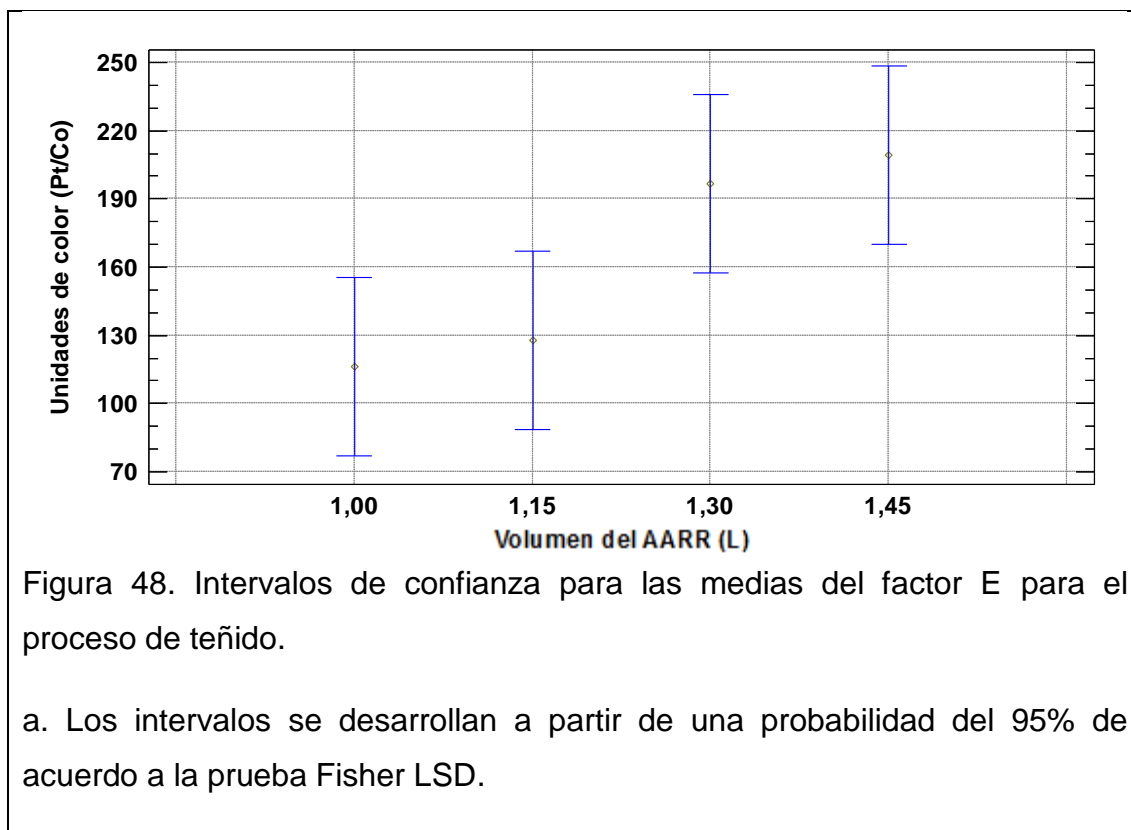
Con la hipótesis inicial descartada, se procede a determinar mediante LSD que medias provocan la diferencia. Por lo tanto, se procede a comparar entre todas las combinaciones posibles de medias, estableciendo su hipótesis inicial (cuando las medias puestas en comparación son iguales) y su hipótesis alternativa (cuando las medias puestas en comparación no son iguales). Los resultados obtenidos en la siguiente tabla reflejan las comparaciones entre medias que resultaron mayores al LSD:

Tabla 81. Análisis LSD entre los niveles del factor "volumen del AARR" de la tercera ronda experimental para el proceso de curtido.

Comparación entre	$ \bar{Y}_i - \bar{Y}_j $	LSD
$\bar{Y}_{1L} - \bar{Y}_{1,30}$	80,54	78,32
$\bar{Y}_{1L} - \bar{Y}_{1,45}$	93,22	78,32
$\bar{Y}_{1,15} - \bar{Y}_{1,45}$	81,69	78,32

Los resultados obtenidos muestran que por consiguiente las medias Y_{1L} y $Y_{1,15L}$ son iguales estadísticamente debido a que su comparación salió un valor menor al LSD. Esto se muestra en la siguiente figura donde se expresa que las

cotas de los dos niveles inferiores se solapan entre sí casi en su totalidad. Lo que conlleva a que la viruta puede soportar una capacidad máxima de carga de 1,15 L a concentración de 4571,80 Pt/Co sin aminorar el porcentaje de remoción obtenido para 1L de AARR.



Una vez analizado estadísticamente, se tiene las mejores condiciones para una eficiente remoción:

Tabla 82. Mejores niveles de todos los factores analizados para la remoción de cromo total en el proceso de curtido.

Factor	Nivel	Valor
A (Masa viruta de cromo)	0	0,50 kg
B (Modificación química con H ₂ SO ₄)	-1	0,10 % m/V
C (pH del AARR)	+1	2,11

Factor	Nivel	Valor
D (Tiempo de retención hidráulico)	-2	2 min
E (Volumen del AARR)	-1	1,15 L

- Cantidad de color adsorbida por gramo de viruta

Para realizar los siguientes puntos de análisis, se convirtió las unidades de Pt/Co a mg/L. Por lo tanto, con la concentración inicial de color real de 4571,80 Pt/Co, se tiene una concentración equivalente de 11206,34 mg/L.

Con la ecuación 2 descrita anteriormente Piccin et al. (2012), se tiene una adsorbancia de 24,82 miligramos de color por cada gramo de viruta modificada a humedad óptima.

- Comparación con tecnologías existentes

Teniendo la concentración inicial en mg/L, se lo pone en comparación con tecnologías existentes de adsorción de colorantes ácidos en el mercado actual para analizar su rendimiento, por medio de la siguiente matriz:

Tabla 83. Tecnologías existentes para la remoción de color real por quimisorción.

Tecnología	Porcentaje de remoción máxima (%)	Co (mg/L)	TRH	q (mg color / g adsorbente)	Referencia
Viruta modificada	97,68	11206,3	2 min	24,82	Autor
Lodo granular aeróbico	70,00 – 90,00	50,00	1,5 días	18,00	(Gao et al., 2010)
Azolla filiculoides (helecho)	32,98	15,00	14 días	0,27	(Kholghi et al., 2014)

Se comprueba que la adsorción por gramo de adsorbente de la viruta modificada en comparación con la del lodo granular y el helecho es mayor. Esto se debe sobre todo con el helecho que al ser un organismo vivo, tiene un límite de tolerancia, de inactividad y de muerte respecto a la concentración de color del medio en el que se encuentre; haciendo que su remoción sea limitada y quede relegada para tratamientos terciarios o de aguas residuales domésticas o poco contaminadas.

En su tiempo de retención, la viruta modificada alcanza su mayor grado de remoción en intervalos de tiempo pequeños comparados con las demás tecnologías. El TRH de las tecnologías biológicas son muy alejadas al de la viruta debido a que éstas necesitan de un tiempo de adaptación al medio y cuyos mecanismos de adsorción son lentos y paulatinos (Kholghi et al., 2014).

El lodo granular alcanza su remoción debido a que los enlaces “azo” presentes en la mayoría de colorantes ácidos, son reducidos a compuestos sulfonados por intervención microbiológica del lodo activado; reduciendo el color de las aguas (Gao et al., 2010).

A pesar del bajo costo de producción del lodo granular activado (al igual que la viruta modificada) tiene limitaciones en sus condiciones ambientales, para poder desarrollarse eficazmente necesita de una temperatura determinada ($\text{temp} = 35 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$), en la cual debe permanecer constante durante el día y en el medio de adsorción del contaminante, en comparación con la viruta en donde su medio de estudio fue a temperatura ambiental (Gao et al., 2010).

Por otra parte, en la tabla anterior indica que las concentraciones utilizadas para las tecnologías biológicas son pequeñas (comparada con la concentración real de color en un AARR de teñido). Se necesitará cientos de helechos para remover cantidades de color real de una tenería sin afectar sus normales funciones biológicas ya que su estudio se basó en la remoción de cinco litros de solución de color con un helecho. Lo que desembocaría en la generación de grandes espacios abiertos para su implementación lo cual es una desventaja.

5. CAPÍTULO V: EVALUACIÓN FINANCIERA

En este capítulo se analiza la implementación de un filtro para tratar AARR de curtido, otro para tratar AARR de teñido y un tercero para tratar AARR de ribera.

La evaluación se basa en las mejores condiciones de experimentación establecidas en el capítulo anterior.

5.1. Costo de la implementación del filtro

El costo corresponde a todos los gastos que acarrea implementar un filtro para remover los contaminantes de cada uno de las AARR escogidas.

En la tabla 6, se establece volúmenes de AARR producidos quincenalmente de 1500, 300 y 250 litros para los procesos de ribera, curtido y teñido, respectivamente.

5.1.1. Tratamiento de AARR de curtido

Con la cuantificación de descargas líquidas calculas, se estima el costo que acarrea construir un filtro para la remoción mensual de cromo total.

Se utiliza un tanque de poliuretano de nivel industrial de forma cilíndrica para la contención del filtro. Teniendo en cuenta que se necesita de 240 kg por cada 300 litros de AARR, a una altura de dos metros ésta cantidad de viruta ocupa una superficie de 6625,5 cm² del tanque con un volumen de 1,32 m³; que por seguridad, según Freire y Villacis (2007) el volumen de contención de un tanque de tratamiento debe ser un 45% más a la calculada con la finalidad de

contención en caso de que se produzcan volúmenes de AARR atípicos, con lo que se tiene un volumen final de 1,92 m³, con un diámetro de tanque de 1,11 m y una altura de 2 m. Con las dimensiones fijadas, la construcción del filtro con sus respectivos costos anexados (instalación eléctrica, tubos de acceso/salida, motor, obra civil), tiene un valor estimado de USD 1454,01 (Arias, 2015). La implementación del filtro tiene los siguientes costos mensuales:

Tabla 84. Detalle de costos mensuales estimados durante un año por la operación del filtro para tratar el AARR de curtido.

Operación	Costo Inicial (USD)	Costo mensual (USD)	Costo Anual (USD)
Implementación del filtro	1454,01	---	---
Mantenimiento y gastos de electricidad	---	30	360
Honorarios técnicos de la construcción civil	1000	---	---
Permiso municipal para construcción civil	20,00	---	---
Cambio mensual de tela tamiz	---	0,75	9
Insumo químico: Soda caustica	3,28	6,57	78,84
Aporte mensual al consumo de acequia comunal	---	20	240
Transporte de viruta faltante	---	5	60
Costos ocultos/ imprevistos	---	50	600
TOTAL	2477,29	112,32	1347,84

A pesar de que la viruta no tiene un costo financiero, la relación establecida en el punto 3.4. fue de 1L de AARR por cada 0,5 kg de viruta. Por lo tanto, hay una carencia del 60% de la materia prima que conforma el filtro ya que la filtración se la hace con 0,8 kg por cada litro de AARR. Con lo que se necesita de 180 kg de viruta adicionales mensuales para satisfacer el propósito del filtro.

Por consiguiente, se tiene el siguiente costo estimado adicional que refiere a costos de flete/transporte: USD 5,00.

5.1.2. Remoción de color real en el AARR de teñido

Con la cuantificación de descargas líquidas calculas, se procede a estimar el costo que acarrea construir un filtro para la remoción mensual de color real.

Se utiliza un tanque de poliuretano de nivel industrial de forma cilíndrica para la contención del filtro. Teniendo en cuenta que se necesita de 110 kg por cada 250 litros de AARR, a una altura de dos metros está cantidad de viruta ocupa una superficie de 4801,08 cm² del tanque, lo cual da un volumen de 0,96 m³; considerando la seguridad, según Freire y Villacis (2007) se tiene un volumen final de 1,39 m³, con un diámetro de tanque de 0,95 m y una altura de 2 m.

Con las dimensiones fijadas, la construcción del filtro con sus respectivos costos anexados (instalación eléctrica, tubos de acceso/salida, motor, obra civil), tiene un valor estimado de USD 1265,34 (Arias, 2015). La implementación del filtro tiene los siguientes costos mensuales:

Tabla 85. Detalle de costos mensuales estimados durante un año por la operación del filtro para tratar el AARR de teñido.

Operación	Costo Inicial (USD)	Costo mensual (USD)	Costo Anual (USD)
Implementación del filtro	1265,34	---	---
Mantenimiento y gastos de electricidad	---	30	360
Honorarios técnicos de la construcción civil	1000	---	---
Permiso municipal para construcción civil	20,00	---	---
Cambio mensual de tela tamiz	---	0,75	9

Operación	Costo Inicial (USD)	Costo mensual (USD)	Costo Anual (USD)
Insumo químico: Ácido Sulfúrico	0,31	0,62	7,44
Aporte mensual al consumo de acequia comunal	---	20	240
Costos ocultos/ imprevistos	---	50	600
TOTAL	2285,65	101,37	1216,44

5.1.3. Tratamiento de AARR de ribera

Con la cuantificación de descargas líquidas calculas, se procede a estimar el costo que acarrea construir un filtro para la remoción mensual de sólidos sedimentables, aceites y grasas.

Se utiliza un tanque de poliuretano de nivel industrial de forma cilíndrica para la contención del filtro. Teniendo en cuenta que se necesita de 135 kg por cada 1500 litros de AARR, a una altura de dos metros, esta cantidad de viruta ocupa una superficie de 14726,21 cm² del tanque, lo cual da un volumen de 29452,43 cm³; que considerando la seguridad, según Freire y Villacis (2007) se tiene un volumen final de 42,70 dm³, con un diámetro de tanque de 0,51 m y una altura de 2 m. Con las dimensiones fijadas, la construcción del filtro con sus respectivos costos anexados (instalación eléctrica, tubos de acceso/salida, motor, obra civil) tiene un valor estimado de USD 786,15. (Arias, 2015). La implementación del filtro tiene los siguientes costos mensuales:

Tabla 86. Detalle de costos mensuales estimados durante un año por la operación del filtro para tratar el AARR de ribera.

Operación	Costo Inicial (USD)	Costo mensual (USD)	Costo Anual (USD)
Implementación del filtro	786,15	---	---
Mantenimiento y gastos de electricidad	---	30	360
Honorarios técnicos de la construcción civil	1000	---	---
Permiso municipal para construcción civil	20,00	---	---
Cambio mensual de tela tamiz	---	2,25	27
Aporte mensual al consumo de acequia comunal	---	20	240
Costos ocultos/ imprevistos	---	50	6000
TOTAL	906,15	102,25	1227

a. La mano de obra no es tomada como un costo adicional en las tablas de costos de los tres proyectos ya que los trabajadores de la tenería tienen conocimientos de albañilería por lo que pueden hacer dicho trabajo.

b. Los costos involucrados en los tres proyectos suponen la existencia en mayor o menor grado de un riesgo de que sus estimaciones no sean lo más acordes a la realidad futura, cuya magnitud dependerá del comportamiento de las variables internas o externas relacionadas con el proyecto y de la confiabilidad con la que se realizó la estimación de costos.

5.2. Beneficio económico de la implementación del filtro

Los beneficios económicos consisten en los réditos o ahorros económicos obtenidos con la implementación de un proyecto. En el proyecto de una planta de tratamiento de AARR, no se tienen réditos económicos ya que el agua tratada no tiene validez comercial, por lo que el beneficio que puede darse es el

ahorro que la curtiembre tiene al evitarse multas gubernamentales, específicamente por parte el MAE.

También se puede dar ahorros económicos al recircular el agua tratada para los procesos de la tenería, pero al ser un beneficio poco significativo (ya que el costo del agua de acequia es bajo), no se lo considera en esta evaluación financiera.

- Multas por daños ambientales

Ceticuero, en su plan de manejo de líquidos residuales, específico que de los cinco macro procesos que tiene (ribera, desencalado, piquelado con curtido, recurtido y teñido con engrase), la tenería se comprometió anualmente a implantar un tratamiento para descontaminar un proceso, hasta que dentro de los cinco años tenga implementados tratamientos para todos los procesos con mejoras del 40% en la reducción de los contaminantes hasta llegar a los rangos permitidos de concentraciones permitidos por la ley.

Según Ramirez (2015), técnico ambiental del MAE “zona centro”, la unidad jurídica, basada en los reportes de la auditoría externa y amparados en la ley, se puede estimar que la multa correspondiente a la no implementación del manejo de AARR sin reincidencia para una tenería artesanal es de 50 salarios básicos, multa que puede ser puesta máximo una vez por año para todas las no conformidades constatadas. Por lo tanto, con un salario básico para el 2015 de USD 354, se tiene un ahorro mensual de USD 1475.

Los beneficios esperados no son los mismos para todos los proyectos financieros analizados ya que basados en la cantidad de contaminantes que tiene cada AARR y la cantidad de remoción (> 70%), se estima un ahorro anual de USD 8046,45, 6436,36 y 3792,85 para curtido, teñido y ribera, respectivamente.

5.3. Análisis financiero

Antes de proceder con el análisis, se establece primero el horizonte financiero de los tres proyectos, el cual es el periodo de tiempo en donde el proyecto invertido ejerce su vida útil. El término de la vida útil se da cuando se deja de alcanzar los objetivos económicos planteados al inicio.

En el punto anterior se describió en el plan de manejo de residuos líquidos que la tenería se compromete a reducir en un 40% la concentración anual de los contaminantes de los procesos que son implementados uno por uno anualmente. Por lo tanto, si se empieza con las concentraciones iniciales de cromo total, color real, sólidos sedimentables, aceites y grasas, descritas en el capítulo anterior se tiene las siguientes concentraciones anuales resultantes que deberían verterse al alcantarillado.

Tabla 87. Diferentes concentraciones anuales de cromo total, color real, SSed y AyG de los efluentes que debieran ser vertidos al alcantarillado anualmente.

Año	Proceso			
	Curtido: cromo total (ppm)	Teñido: color real (Pt/Co)	Ribera: sólidos sedimentables (mL/L)	Ribera: aceites y grasas (mg/L)
Inicio	19690,00	4571,80	175,00	248,70
2015	11814,00	2743,08	105,00	149,22
2016	7088,40	1645,84	63,00	89,53
2017	4253,04	987,50	37,80	53,71
2018	2551,82	592,50	22,68	32,23
2019	1531,09	355,50	13,60	19,33
2020	918,65	213,30	8,16	11,60
2021	552,19	127,98	4,89	6,96
2022	330,71	76,78	2,93	4,17
2023	198,42	≤ 50,00	1,76	2,50
2024	119,05	≤ 50,00	1,05	1,50
2025	71,43	≤ 50,00	≤ 1,00	0,90
2026	42,86	≤ 50,00	≤ 1,00	0,54
2027	25,71	≤ 50,00	≤ 1,00	0,32
2028	15,42	≤ 50,00	≤ 1,00	≤ 0,30
2029	9,25	≤ 50,00	≤ 1,00	≤ 0,30

a. La denotación “menor o igual que” se da a partir de que las concentraciones, según la reducción del 40% anual de sus contaminantes, alcanzaron el rango permitido por la ley. En el contaminante “color real”, el TULAS establece que el límite permisible es cuando su color es inapreciable en dilución con agua destilada a una relación de 1/20. Por lo tanto, se realizó ensayos de dilución, en el cual se fijó la concentración máxima de 50 unidades de color para cumplir con la norma legal.

Con estos resultados se establece que el filtro para el AARR de curtido tiene una vida útil de 14 años (hasta 2028) pues para el año siguiente donde se necesita una concentración de 9,25 ppm en el efluente, el filtro deja de ser útil ya que con las mejores condiciones establecidas en el capítulo anterior, se obtuvo una concentración final de 14,84 ppm.

Para el filtro del AARR de teñido, se tiene una vida útil de 7 años (hasta el 2021) pues para el año siguiente donde se necesita una concentración de 76,78 Pt/Co en el efluente, el filtro deja de ser útil ya que en las mejores condiciones se obtuvo una concentración final de 127,67 Pt/Co.

Para el filtro de AARR de ribera, en la tabla anterior se observa que a pesar de que para SSed se tiene una vida útil de nueve años (promedio de concentración final en las mejores condiciones: 1,20 mL/L), para AyG se tiene una vida útil de 5 años (promedio de concentración final en las mejores condiciones: 16,76 mg/L). Como ambos parámetros fueron sujetos de estudio, se debe considerar que el objetivo del filtro se deja de cumplir cuando ya no puede ir a la par con sus dos parámetros de estudio por lo que se establece su vida útil de 5 años.

5.3.1. Proyecto de filtro para el tratamiento del AARR de curtido.

A continuación se presenta la matriz de evaluación financiera:

Tabla 88. Matriz de evaluación financiera para el proyecto de la construcción y mantenimiento de un filtro para el AARR de curtido para un tiempo de vida útil de 14 años a una tasa de descuento del 30%.

Año	Periodos	Beneficios	Costos	Flujo de Caja (B – C)	Factor de descuento (r)	VAN x
Inicio	0	0	2474,0	-2474,01	1,000	-2474,0
2015	1	8046,45	1344,4	6702,01	0,769	5155,3
2016	2	8046,45	1344,4	6702,01	0,592	3965,6
2017	3	8046,45	1344,4	6702,01	0,455	3050,5
2018	4	8046,45	1344,4	6702,01	0,350	2346,5
2019	5	8046,45	1344,4	6702,01	0,269	1805,0
2020	6	8046,45	1344,4	6702,01	0,207	1388,5
2021	7	8046,45	1344,4	6702,01	0,159	1068,0
2022	8	8046,45	1344,4	6702,01	0,123	821,60
2023	9	8046,45	1344,4	6702,01	0,094	632,00
2024	10	8046,45	1344,4	6702,01	0,073	486,15
2025	11	8046,45	1344,4	6702,01	0,056	373,96
2026	12	8046,45	1344,4	6702,01	0,043	287,66
2027	13	8046,45	1344,4	6702,01	0,033	221,28
2028	14	8046,45	1344,4	6702,01	0,025	170,22
TOTAL		112650,30	21296,17	91354,13	---	---

5.3.2. Proyecto del filtro para el tratamiento del AARR de teñido.

A continuación se presenta la matriz de evaluación financiera:

Tabla 89. Matriz de evaluación financiera para el proyecto de la construcción y mantenimiento de un filtro para el AARR de teñido para un tiempo de vida útil de 7 años a una tasa de descuento del 30%.

Año	Periodos	Beneficios	Costos	Flujo de Caja (B – C)	Factor de descuento (r)	VAN_x
Inicio	0	0	2285,34	-2285,34	1,000	-2285,3
2015	1	6436,36	1216,13	5220,23	0,769	4015,56
2016	2	6436,36	1216,13	5220,23	0,592	3088,89
2017	3	6436,36	1216,13	5220,23	0,455	2376,07
2018	4	6436,36	1216,13	5220,23	0,350	1827,74
2019	5	6436,36	1216,13	5220,23	0,269	1405,95
2020	6	6436,36	1216,13	5220,23	0,207	1081,50
2021	7	6436,36	1216,13	5220,23	0,159	831,92
TOTAL	---	45054,52	10798,25	34256,27	---	---

5.3.3. Proyecto del filtro para el tratamiento del AARR de ribera.

A continuación se presenta la matriz de evaluación financiera:

Tabla 90. Matriz de evaluación financiera para el proyecto de la construcción y mantenimiento de un filtro para el AARR de ribera por un tiempo de vida útil de 5 años a una tasa de descuento del 30%.

Año	Periodos	Beneficios	Costos	Flujo de Caja (B – C)	Factor de descuento (r)	VAN _x
Inicio	0	0	1806,15	-1806,10	1,000	-1806,1
2015	1	3792,80	1227,00	2565,80	0,769	1973,70
2016	2	3792,80	1227,00	2565,80	0,592	1518,20
2017	3	3792,80	1227,00	2565,80	0,455	1167,80
2018	4	3792,80	1227,00	2565,80	0,350	898,37
2019	5	3792,80	1227,00	2565,80	0,269	691,05
TOTAL	---	18964,20	7941,10	11023,00	---	---

5.4. Discusión y toma de decisión

Con el análisis financiero de cada una de las alternativas del proyecto, se discute sus resultados para determinar en cuál de los tres proyectos invertir que mediante parámetros financieros se observan los siguientes resultados:

Tabla 91. Parámetros financieros calculados para cada proyecto.

Filtro	VAN (USD)	TIR (%)	B/C (USD)	Pay back (meses)
Tratamiento AARR de curtido.	19298,64	270,90	5,28	4,38
Tratamiento AARR de teñido.	12342,33	228,37	4,17	5,25
Tratamiento AARR de ribera.	4443,15	144,56	2,38	8,44

- VAN

Se demuestra que en los tres filtros se espera que al término del proyecto se tenga ganancias ya que el VAN para una tasa de descuento del 30% tiene valores positivos, con lo cual los tres proyectos tendrían aprobación de inversión. Sin embargo, inicialmente se podría optar por el proyecto de tratamiento al AARR de curtido ya que este es el que genera más ganancias por lo menos un 57% más que para el proceso de teñido y un 450% más que para el proceso de ribera. Estos resultados se deben a que son de esperarse ya que los beneficios anuales para curtido eran mayores a los beneficios anuales para teñido y ribera, a pesar de que para el proceso de ribera los costos anuales eran los más bajos.

Este proyecto no tiene fin lucrativo sino de inversión ambiental por compromiso empresarial, cuando se habla de VANs positivos no se habla de rentas monetarias logradas al final del proyecto, sino de ahorros monetarios logrados por la implementación hecha.

- TIR

En los tres filtros la TIR es mayor a su costo de oportunidad, lo que da a entender que cualquiera de los proyectos recompensa la rentabilidad que se hubiese obtenido si se optaba por otra clase de proyecto. El proyecto del proceso de curtido tiene la mayor rentabilidad promedio anual.

La probabilidad de que un proyecto sobrepase un TIR del 90% es muy baja, pues no hay negocios tan rentables en el mundo actual. Por otro lado, los TIR calculados para estos proyectos son válidos pues como se explicó anteriormente, no es un proyecto con ánimo de lucro sino con propósitos de ahorro. El MAE, por medio de un análisis financiero muestra a las tenerías que es mejor invertir en alguna clase de tratamiento para las AARR que no hacer nada y pagar las multas. Los valores elevados del TIR se han dado porque existe un gran ahorro por la fuerte multa que conllevaría una sanción ambiental.

- Relación Beneficio/Costo

En los tres filtros se tiene utilidades ya que sus relaciones son mayores a cero, la mejor relación la tiene el proyecto del filtro para el AARR de curtido. Al ser un proyecto de ahorro financiero y no de lucro, se debe tener en cuenta lo siguiente: cuando se habla de la relación B/C, a medida de ejemplo USD 5,28 para el proyecto de curtido, no se habla que por cada dólar invertido al final del proyecto se ha ganado 5,28 dólares, si no que por cada dólar invertido se ha ahorrado 5,28 dólares. Es decir, que se prefiere gastar un dólar en un tratamiento de las AARR, que costear 5,28 dólares para pagar la respectiva multa por no llevar a cabo las actividades del plan de manejo.

- PayBack Time

Los periodos de recuperación para los tres filtros son relativamente cortos comparados con otros proyectos de inversión con payback de años. El proyecto de construcción de un filtro para curtido tiene el menor tiempo de devolución de la inversión, lo cual es de esperarse ya que también obtuvo el mayor VAN. El payback del proyecto de curtido no quiere decir que en 4,38 meses recuperó su inversión, si no que en 4,38 meses el capital invertido inicial (USD 2460,99) ha sido devengado con los ahorros hechos por ejecutar el proyecto.

- Unificación de análisis y toma de decisión

Con el análisis hecho, el proyecto de la construcción y mantenimiento del mismo para el AARR de curtido de la tenería Ceticuero es el más rentable de los tres proyectos sujetos a análisis financiero. El análisis financiero solo ha tomado en consideración los tres proyectos descritos anteriormente. Por lo tanto, el proyecto elegido no tiene por qué ser el mejor proyecto de inversión para tratar el AARR de curtido, para ello, se debe hacer un estudio posterior donde el proyecto se ponga en comparación y se analice financieramente con otras formas de remoción de los contaminantes encontrados en el AARR de curtido.

III. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- En un proceso de conversión de pieles a cuero con formulación típica, se genera por cada kilogramo de viruta producido 1,91 L de AARR de curtido, 1,67 L de AARR de teñido y 10,37 L de AARR de ribera.
- La granulometría de la viruta influye en el grado de adsorción y absorción de los contaminantes debido a que dependiendo del tamaño de los poros, puede tener mayor o menor área específica para su adsorción/absorción. Esta composición depende de factores tales como: uso final del cuero a producir, técnica utilizada por el operario, grado de uniformidad inicial de la flor del cuero y de la máquina utilizada para dicho fin.
- Las dimensiones del filtro a escala laboratorio para los procesos de curtido y teñido fueron 1 m de altura con 7,5 cm de diámetro. En éstos se utilizó la técnica de “regulador de caudal” para fijar los tiempos de retención hidráulico en los distintos ensayos experimentales debido a que el volumen de la viruta en el filtro fue mayor al volumen del AARR correspondiente.
- Para el proceso de ribera, las dimensiones del filtro a escala laboratorio fueron 1 m de altura con 5 cm de diámetro. Se utilizó la técnica de “empozamiento” para fijar los tiempos de retención hidráulico en los distintos ensayos experimentales debido a que el volumen de la viruta en el filtro fue menor al volumen del AARR correspondiente.
- La modificación química con NaOH a concentraciones de 0,1, 0,2, 0,3 y 0,4% m/V es beneficiosa para la remoción de iones de cromo total en el AARR de curtido; debido a que desprotoniza a la viruta de cromo cargándolo en su mayoría negativamente.
- La modificación química con H₂SO₄ a concentraciones de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4% m/V es beneficiosa para la remoción de iones de color real en el AARR de teñido; debido a que protoniza a la viruta de cromo cargándolo positivamente.

- La viruta alcanza su hidrólisis cuando es sometida a una concentración igual o mayor a 0,5% m/V de NaOH, o a su vez a una concentración igual o mayor a 0,6% m/V H₂SO₄.
- La humedad de la viruta es un factor influyente en el grado de remoción de los contaminantes debido a que da lugar a una determinada área específica y por ende una superficie mayor de contacto entre el sorbato y el contaminante.
- Las mejores condiciones para remover cromo total de un litro de AARR de curtido fueron 0,8 kg de viruta, modificación química del 0,3% m/V NaOH, pH del AARR de 3,95 y un tiempo de retención hidráulica de 4 min, donde se alcanzó el 99,68% de remoción.
- Por cada 0,8 kg de viruta sin ningún tratamiento se removió el 65% de cromo total, esto para un litro de AARR de curtido con pH de 3,95.
- Las mejores condiciones para remover color real Yellow 17 de un 1,15 L de AARR fueron 0,5 kg de viruta, modificación química del 0,1% m/V H₂SO₄, pH del AARR de 2,11 y un tiempo de retención hidráulica de 4 min, donde se alcanzó el 97,90% de remoción.
- Por cada 0,8 kg de viruta sin ningún tratamiento se removió el 54% de color real Yellow 17, esto para un litro de AARR de teñido con pH de 3,81.
- Las mejores condiciones para remover sólidos sedimentables de un litro de AARR de ribera fueron 0,09 kg de viruta, sin modificación química y un tiempo de retención hidráulica no controlado (≈ 30-45 seg), donde se alcanzó el 99,31% de remoción.
- Las mejores condiciones para remover aceites y grasas de un litro de AARR de ribera fueron 0,09 kg de viruta, sin modificación química y un tiempo de retención hidráulica no controlado (≈ 30-45 seg), donde se alcanzó el 93,26% de remoción.
- En ninguno de los cuatro contaminantes de estudio, a pesar de sus grandes porcentajes de remoción, no se obtuvo concentraciones por debajo del límite permisible. Por lo que se necesitaría de un tratamiento secundario/posterior para remover el contaminante hasta cumplir con la normativa legal.

- De los tres procesos con sus respectivos contaminantes estudiados, la inversión de la utilización de la viruta de cromo para el tratamiento de las AARR de curtido de Ceticuero es la opción más rentable económicamente.

Recomendaciones

- Para poder comparar fielmente todas las tecnologías existentes con la tecnología de la viruta en todos los parámetros estudiados, las AARR deben estar en condiciones iniciales similares (como lo es la concentración inicial) para establecer si la viruta o los demás procesos mantienen, disminuyen o aumentan sus porcentajes de remoción descritos en el capítulo IV.
- Las relaciones establecidas/calculadas en el presente estudio de la curtiembre Ceticuero, pueden ser tomadas como referencia para las relaciones de otras curtiembres pero no generalizarlas ya que cada tenería tiene sus propias fórmulas y procedimientos.
- Realizar investigación de remoción con viruta de cromo de otros contaminantes encontrados en la curtiembre.
- Realizar un estudio más amplio sobre las características físicas, químicas y mecánicas que pueda tener la viruta para encontrar otros usos valederos dentro o fuera de la industria de la curtiembre.
- Adjuntar un tratamiento preliminar y posterior al filtro con viruta para llegar a los límites permisibles legales según el TULAS. Los mismos que pueden ser un tratamiento de cribado para el tratamiento preliminar y un tratamiento biológico para el tratamiento posterior.
- Realizar procesos para la recuperación de cromo en la viruta luego de su absorción/adsorción de contaminantes.

REFERENCIAS

- Adinew, B. (2012). *Textile Effluent treatment and decolorization techniques - A review*. Mizan-Tepy: Bulgarian Journal of Science Education.
- Alzate, A., y Tobon, O. (2004). *Manual Ambiental Sectorial: Proyecto Gestión Ambiental en la industria de la Curtiembre*. Quito: Ediciones DQM.
- APHA. (1992). *Métodos Normalizados: Para el análisis de aguas potables y residuales*. Madrid: Diaz de Santos.
- Appelo, C., y Postma, D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution* (Segunda ed.). Ney York, USA: CRC Press.
- AQEIC. (1988). *Taller sobre Ponencias de curtiembre y acabado de cuero*. Barcelona: RSC.
- Arias, L. (20 de Enero del 2015). Construcciones civiles. (Ramos, A., Entrevistador)
- Armas, G. (2012). *Diseño de un sistema de Tratamiento de Agua Residual para la Tenería NeoGranadina de la ciudad de Ambato*. Riombamba: ESPOCH.
- Ates, E., Orhon, D. y Tunay, O. (1997). *Characterization of tannery wastewaters for pretreatment - Selected case studies*. Estambul: Wat Sci Technology.
- Bella, J., Brodsky, B. y Berman, H. (1995). *Collagen Peptide*. USA: Elsevier.
- Bottia, H. y Zambrano, S. (2005). *Desarrollo de un adsorbente con base en un material autóctono para el tratamiento de aguas con cromo en bajas concentraciones*. Bucaramanga: Universidad de Santander.
- Brown, M., Taylor, M. y Marmer, W. (1996). *Production and potencial uses of co-products from solid tannery waste*. New York, USA: JALCA.
- Calvo, M. (2014). *Bioquímica de los Alimentos*. Recuperado el 01 de Abril del 2014 de <http://www.milksci.unizar.es/bioquimica/temas/proteins/colageno.html>
- Cámara de Industrias de Tungurahua. (2013). *Estudio sectores textil-confeccción, cuero, calzado y metalmecánico carroceros de Tungurahua*. Ambato: Gobierno Provincial de Tungurahua.

- Campos, J., Mosquera, A. y Méndez, R. (2007). *Tratamiento aerobio de efuentes de curtidurias: Estado del Arte*. Santiago de Compostela: Universidade de Santiago de Compostela.
- CAWST. (2008). *Manual del Filtro de BioArena*. Calgary, Canada: CAWST.
- Chafla, P. (2011). *Estudio de un sistema fisico-químico a escala prototipo de tratamiento de aguas residuales provenientes de una curtiembre*. Quito: USFQ.
- Chavez, A. (2010). *Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo*. Medellín: Revista Ingenierías Universidad de Medellín.
- Covington, A. (2011). *Tanning Chemistry: The Science of Leather*. Northampton, UK: RSC Publishing.
- Cuero Net. (12 de Febrero de 2014). *Comunidad de la industria del cuero*. Recuperado el 12 de Febrero del 2014 de http://www.cueronet.com/tecnica/div_superficie.htm
- Cueros Carpiel. (10 de Julio de 2009). *Historia del Cuero*. Recuperado el 15 de Noviembre del 2013 de <http://personal.globered.com/cueros-carpex/categoria.asp?idcat=32>
- Curtiembre "Tomas Burdeo". (2014). *Tomás Boderó*. Recuperado el 12 de 02 de 2014, de <http://www.tomasboderó.com/materiales>
- Daifullah, A., Girgis, B. y Gad, H. (2003). *Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plant*. Quebec: Materials Letters.
- Das, N., Vimala, R. y Karthika, P. (2008). *Biosorption of heavy metals - An overview*. Vellore, India: Indian Journal of Biotechnology.
- Dettmer, A., Nunnes, K., Gutierrez, M. y Marcilio, N. (2010). *Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes*. Rio Grande, Brazil: Chemical Engineering Journal.
- Dula, T., Sijar, K. y Kitte, S. (2014). *Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using chemically activated carbon prepared from locally available waste of bamboo*. Jimma: Hindawi Publishing Corporation.
- EcoTungurahua. (2010). *Una mirada al medio ambiente desde la industria de la curtiembre*. Recuperado el 10 de Octubre del 2013 de <http://ecotungurahua.com.ec/articulo1.html>

- Eggs, N., Salvarezza, S., Azario, R., Fernandez, N. y Garcia, M. (2012). *Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente*. Concepción: Universidad Tecnológica Nacional del Uruguay.
- EHU. (2013). *El enlace peptídico*. Recuperado el 10 de Abril del 2014 de <http://www.ehu.es/p200-home/es/>
- Fahim, N., Barsoum, B., Eid, A. y Khalil, M. (2006). *Removal of chromium (III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste*. Giza: National Research Center.
- Freire, L. y Villacis, E. (2007). *Diseño de una planta para tratamiento de aguas residuales en una industria cartonera*. ESPOL, Quito.
- Gao, J., Zhang, K., Su, R., Chen, Y. y Peng. (2010). *Biosorption of acid yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge*. Beijing, China: Journal Hazard Master.
- Grammoun, A., Tahiri, S., Albazine, A., Azzi, M., Moros, J., Garrigues, S. y De la Guardia, M. (2006). *Separation of motor oils, oily wastes and hydrocarbons from contaminated water by sorption on chrome shavings*. Casablanca, Marruecos: ELSIEVER.
- Guevara, D. (2010). *Remoción de cromo (Cr total y hexavalente) en agua sintética por dos inóculos bacterianos compuestos, a escala de laboratorio*. Quito: Universidad Politécnica del Ejército.
- Guridik, E., Arica, M., Bektas, S. y Genc, O. (2004). *Comparision of heavy metal biosorption capacity of active, heat-inactivated and NaOH-treatment Pjanerochaete chrysosporium biosorbents*. London: English Life Science.
- Hidalgo, L. (2003). *Texto Básico de Curtición de Pieles*. Riobamba: ESPOCH.
- Hoinacki, E., Moreira, M. V. y Keiffer, C. G. (1994). *Manual básico de procesamiento de cueros*. Porto Alegre, Brasil: SANAI/RS.
- Huber, P. y Carré, B. (2012). *Decoloritazion of process waters in deinking mills and similar applications: A review*. Paris: Bioresources. Recuperado el 23 de Diciembre del 2014 de <http://www.Bioresources.com>.
- Huertas, R., Iburguren, I. y Ordás, S. (2013). *Guía práctica para la depuración de aguas residuales en pequeñas poblaciones*. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Duero: Confederación Hidrográfica del Duero.

- ILCE. (2013). *Biblioteca Digital*. Recuperado el 02 de Abril del 2014 de http://www.bibliotecafigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm
- IULTCS. (2008). *International union of leathers technologists and chemists societies*. Recuperado el 27 de Febrero del 2014 de <http://www.iultcs.org/environment.asp>
- Kanagaraj, J., Velappan, K., Chandra, N. y Sadulla, S. (2006). *Solid wastes generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment*. Central Leather Research Institute of India. Adyar: Journal of Scientific and Industrial Research.
- Kantarli, I. y Yanik, J. (2010). *Activated carbon from leather shavings wastes and its application in removal of toxic materials*. Washington, USA: Journal Hazard Master.
- Kholghi, S., Baddi, K., Ahmadi, S. y Kholghi, A. (2014). *Biosorption of simulated aqueous solution containing acidic dyes by azolla filliculoides*. Theran: Caspian Journal Environment Science.
- Klimiuk, E. y Kulikowska, D. (2005). *The influence of hydraulic retention time and sludge age on the kinetics of nitrogen removal from leachate in SBR*. Olsztyn: Polish Journal Environmente.
- LACQUANALISIS. (2012). *Informe de resultados de las AARR de la curtiembre Ceticuero*. Ambato: LabLacqu.
- Lesikar, B. y Enciso, J. (2008). *Sistemas Individuales para el tratamiento de aguas negras*. Texas: ELSEIVER.
- LIAA-GADMA. (2014). *Control Ambiental*. Ambato: GADMA.
- Marcey, D. (2001). *Bonding and Protein Structure*. Recuperado el 09 de Enero del 2015 de http://www.callutheran.edu/Academic_Programs/Departments/BioDev/omm/chymo/chymo.htm
- Mendez, R., Vidal, G., Lorber, K. y Márquez, F. (2007). *Producción Limpia en la industria de la curtiembre*. Santiago de Compostela: Universidad Santiago de Compostela.
- Mijaylova, N., López, S., Cardoso, L. y Ramírez, E. (2005). *Tratamiento de efluentes del proceso de curtido al cromo*. Mexico: IMTA.

- Ministerio de Industria. (2012). *Sector curtiembre creció*. Recuperado el 16 de Noviembre del 2013 de <http://www.industrias.gob.ec/b092-sector-curtiembre-crecio-un-86-entre-2011-y-2012/>
- Municipio de Ambato. (2006). *Ordenanza para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en el cantón Ambato*. Ambato, Ecuador: GADMA.
- Nikolay, R., Navarrete, L. y Jaramillo, D. (2012). *Evaluación de la remoción de cromo proveniente de las aguas residuales de las curtiembres por el proceso de adsorción a partir del zuro de maíz como material adsorbente*. Bogota: Universidad de las Américas.
- Núñez, J. (07 de Marzo del 2014). La industria de la curtiembre en Tungurahua. (Ramos, A., Entrevistador)
- Oliveira, L., Goncalves, M., Oliveira, D., Guerrero, M., Guiherme, L. y Dallago, R. (2006). *Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium*. Lavras, Brazil: Aurea.
- Pellón, A. (2011). *Remoción de cromo mediante el uso de un bioreactor utilizando Scenedesmus obliquus inmovilizado*. Habana: CNIC.
- Piccin, J., Gomes, C., Feris, L. y Gutierrez, M. (2012). *Kinetic and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste*. Porto Alegre, Brazil: ELSIEVER.
- Prockop, J. y Guzmán, A. (1981). *El colágeno*. Texas, USA: HSC.
- Ramirez, D. (12 de Febrero del 2015). Multas económicas en actividades industriales debido a auditorias externas a sus estudios de impacto ambiental. (Ramos A., Entrevistador)
- Sainz, J. (2004). *Separación de aceites de efluentes industriales*. Madrid: Alcion.
- Sharman, I. y Goyal, D. (2009). *Chromium (III) removal from tannery effluent by Streptomyces sp. (MB2) waste biomass of fermentation process*. Patiala: International Journal of Integrative Biology.
- Song, Z., William, C. y Edyvean, R. (2000). *Sedimentation of tannery wastewater*. Boston: Water Research.
- Sotelo, A. (2012). *Especiación de cromo en la solución del suelo de tres suelos enmendados con biosólidos bajo diferentes condiciones oxireductoras*. Medellín: UNC.

- Tahiri. (2002). *Thèse de doctorat. Traitement et valorisation des déchets solides industriels : mise en valeur des dérayures, des refentes en blue et des poussières de ponçage du cuir en stain issues des tanneries*. Casablanca, Marruecos: Maroc.
- Tahiri, S., Messaoudi, A., Albizane, A., Azzi, M., Maza, B. y Younssi, S. (2003). *Removal of Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption on Chrome-Tanned Solid Wastes Generated in the Leather Industry*. Ottawa: CAWQ.
- Tigsi, C. (13 de Diciembre deL 2013). CetiCuero. (Ramos A., Entrevistador)
- Treybal, R. (1980). *Operaciones de Transferencia de Masa* (Segunda ed.). Mexico D.F.: Mc Graw Hill.
- Wang, J. y Chen, C. (2009). *Biosorbents for heavy metals removal and their future*. Laboratory of Enviroment Technology. Beijing: Biotechnology Advances.
- Xinqing, C., Koon, L., Shuk, M., Wai, C., Tsz, M. y King, Y. (2012). *Assessment of Sericin Biosorbent for selective dye removal*. Hong Kong: Chinese Journal of Chemical Engineering .
- Xu, W. y Hao, L. (2011). *The feasibility of chrome shavings to remove Cr (III) from aqueous solutions*. Xian, China: Water Resource and Environmental Protection.
- Yilmaz, O., Kantarli, I., Yuksel, M., Saglam, J. y Yanik, J. (2007). *Conversion of leather wastes to useful products*. Washington, USA: Resources Conservation Recycling Journal.

ANEXOS

- Anexo 1. Glosario de términos
 - **Anfótero:** Es aquella que puede reaccionar ya sea como un ácido o una base. Algunos ejemplos son los aminoácidos y las proteínas, que tienen grupos amino y ácido carboxílico en su estructura.
 - **Biomagnificación:** Es el proceso de acumulación de sustancias tóxicas en organismos vivos acuáticos de forma que estos alcanzan concentraciones más elevadas que las concentraciones en el medio ambiente. Los seres vivos propensos a la bioacumulación alcanzan concentraciones crecientes a medida que se avanza en el nivel trófico en la cadena alimenticia.
 - **Cianosis:** Es la coloración azulada de la piel debido a la presencia de concentraciones iguales o mayores a 5 g/dL de hemoglobina sin oxígeno en los vasos sanguíneos cerca de la superficie de la piel.
 - **Compuesto azoicos:** compuesto químico que llevan el grupo funcional $R-N=N-R'$.
 - **Crupón:** Parte del cuero que queda después de separar el cuello y las faldas.
 - **Cuaternización del amino:** Es un ion poli-atómico positivamente cargado, de estructura NR_4^+ . A diferencia del ion amonio (NH_4^+) y los cationes de amonio primario, secundario o terciario; los cationes de amonio cuaternario están cargados permanentemente, independientemente del pH de su solución.
 - **Esmerilado:** Consiste en someter a la superficie del cuero a una acción mecánica de un cilindro revestido de papel de esmerilar formado por granos de materias abrasivas tales como el carborundo o el óxido de aluminio.
 - **Hidrolizado de colágeno:** Es un colágeno pre-digerido, resultante de la hidrólisis (rotura de la cadena poli-peptídica en medio acuoso) del colágeno nativo por factores físicos o químicos externos.

- **Impacto ambiental:** Es la alteración del medio ambiente, provocada directa o indirectamente por un proyecto o actividad humana en un área determinada.
 - **Nitrógeno total Kjeldahl:** Refleja la cantidad total de nitrógeno en el agua analizada, suma del nitrógeno orgánico en sus diversas formas (proteínas y ácidos nucleicos en diversos estados de degradación, urea, aminos, etc.) y el ion amonio NH_4^+ . No incluye, por tanto, los nitratos ni los nitritos.
 - **Serraje en tripa:** Es la capa inferior de la piel, sin curtir, luego de ser dividida.
 - **Wet Blue:** Término con el que se le conoce la piel salida del proceso de curtición; en donde sale un cuero húmedo (wet) y de color azulado (blue).
-
- Anexo 2. Índice de abreviaturas, siglas y símbolos.
 - **ANCE:** Asociación Nacional de curtidores del Ecuador.
 - **ANOVA:** Análisis de la varianza.
 - **APHA:** American Public Health Association (Asociación Americana de Salud Pública).
 - **AARR:** Agua residual.
 - **AyG:** Aceites y grasas.
 - **°C:** Grados centígrados.
 - **CAWST:** Centre for Affordable Water and Sanitation Technology.
 - **CIU:** Clasificación Industrial Internacional Uniforme.
 - **cm:** Centímetro.
 - **Co:** Concentración inicial.
 - **Cr:** Cromo.

- **DBO₅**: Demanda bio-química de oxígeno, después de un periodo de incubación de cinco días.
- **DQO**: Demanda química de oxígeno.
- **EHU**: Euskal Herriku Unibertsitatea (Universidad Catalana Herriku)
- **FD**: Ficha de datos.
- **h**: Altura.
- **KDa**: Kilodalton.
- **LIAA-GADMA**: Laboratorio de Investigación y Análisis Ambiental – Gobierno Autónomo Descentralizado del Municipio Ambato
- **LSD**: Diferencia mínima significativa.
- **m**: Metros.
- **MAE**: Ministerio del Ambiente del Ecuador
- **M.Q.**: Modificación química
- **mL/L**: Mililitro por cada litro.
- **mg/L**: Miligramo por cada litro.
- **ρ** : Densidad de un fluido.
- **PEBD**: Polietileno de baja densidad.
- **pH**: Potencial de hidrógeno.
- **pl**: Punto isoeléctrico.
- **Pt/Co**: Unidades de color real.
- **ppm**: Partes por millón.
- **PUCE**: Pontificia Universidad Católica del Ecuador.
- **SSed**: Sólidos sedimentables.
- **SS**: Sólidos suspendidos.
- **SST**: Sólidos suspendidos totales.
- **TRH**: Tiempo de retención hidráulico.
- **TULSMA**: Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundario.
- **V**: Volumen.
- \bar{x} : Promedio muestral.
- **%**: Porcentaje.
- **Ø**: Diámetro.

- Anexo 3. Instalaciones exteriores de la curtiembre Ceticuero



- Anexo 4. Proceso de rebajado del *wet blue* con su respectiva producción de viruta de cromo.



- Anexo 5. Límites de descarga de los contaminantes estudiados a un cuerpo de agua dulce según TULASMA (Libro IV, tabla 12)

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y grasas	Sustancias solubles en hexano	mg/L	0,30
Color real	Color real	Unidades de color	Inapreciable en dilución 1/20
Cromo total	Cr	mg/L	0,50
Sólidos sedimentables	SSed=	mL/L	1,00

- Anexo 6. Documento de LABCESTTA que certifica que las variables de respuesta expresados en los diferentes diseños experimentales son verídicos ya que fueron analizados por el laboratorio acreditado.



**CENTRO DE SERVICIOS TÉCNICOS Y TRANSFERENCIA
TECNOLÓGICA AMBIENTAL CESTTA**

Riobamba, 26 de Mayo 2015

CERTIFICADO

Por medio del presente certifico que el Sr. RAMOS ALTAMIRANO EDGAR GERARDO con número de cédula N° 1801472180, contrató los servicios de nuestro laboratorio para el análisis de AGUA y RESIDUOS SOLIDOS en el año 2014, detallo a continuación el número de muestras y los parámetros realizados:

AGUAS:	
Aceites y Grasas y Sólidos Sedimentables	38
Cromo Total	84
Color Real	74
RESIDUOS SOLIDOS:	
Cromo Total	4

Es cuanto puedo certificar en honor a la verdad y faculto al interesado hacer uso de este certificado para los fines concernientes.

Sin ningún otro particular me despido.

Atentamente,



Ing. Yedira Santos

