

**EXTRACCIÓN Y RECUPERACIÓN DE SULFUROS DE AGUAS RESIDUALES DE
CURTIEMBRES**

JÉNNIFER AYALA ESQUIVEL

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL
DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

2017

**EXTRACCIÓN Y RECUPERACIÓN DE SULFUROS DE AGUAS RESIDUALES DE
CURTIEMBRES**

**MODALIDAD: AUXILIAR DE INVESTIGACIÓN
PRODUCTO: ARTÍCULO**

**PRESENTADO POR:
JÉNNIFER AYALA ESQUIVEL**

**DIRECTORA
NIDIA ELENA ORTIZ PENAGOS**

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
2017**

Resumen

Las aguas residuales de curtiembres contienen elevadas concentraciones de sulfuros utilizados en el proceso de pelambre de pieles que generan emisiones de ácido sulfhídrico de alta toxicidad.

Con el fin de fomentar la implementación de tecnologías más limpias en estas industrias, se evaluó la extracción y recuperación de sulfuros de vertimientos de curtiembres, que pueden ser reutilizados en el proceso de pelambre de pieles. Se trataron las aguas residuales mezcladas de los procesos de lavado, pelambre, desengale, curtido y teñido de pieles de ganado vacuno de una industria curtidora del sector de San Benito en Bogotá. Las soluciones residuales del proceso fueron ajustadas a valores de pH en intervalo de 2 a 6 y mediante agitación en tanque cerrado con ayuda de un extractor se realizó la extracción de gases de sulfuro de hidrogeno, que posteriormete reaccionan con solución de hidróxido de sodio a concentración 3 molar (3.0M), produciendo sulfuro de sodio en fase acuosa. La concentración de sulfuros se determinó por yodometría.

Se realizó la extracción total de sulfuros para todos los valores de pH ensayados, tiempo de tratamiento entre 45 y 90 minutos y velocidad de 120 rpm, con recuperación de los sulfuros en solución de soda cáustica, produciendo sulfuro de sodio el cual constituye una materia prima utilizada en el proceso de pelambre de pieles.

Palabras clave: recuperación, reutilización, sulfuros, tecnologías más limpias, vertimientos de curtiembres.

Abstract

The wastewater of tanneries contain high concentrations of sulphides generated in the skin shering process that generate the formation of highly toxic volatile hydrogen sulphide.

In order to encourage the implementation of cleaner technologies in such industries, the extraction and recovery of sulfides were evaluated from tannery discharges, which can be reused in the skin shearing processes.

The mixed wastewater from the washing, shearing, untangling, tanning and dyeing processes of cattle hair from a tanning industry in the San Benito sector in Bogotá were treated. Acid pH was adjusted from 2.0 to 6.0 and by means of agitation in a closed tank the hydrogen sulphide formed was extracted and reacted with a 3.0M sodium hydroxide solution, and the sodium sulphide formed was determined by iodometry.

Total sulphide extracted between 212 y 216 mg/L was determined for all pH, treatment time in 45 to 90 minutes and stirring speed of 120rpm tested at constant sodium hydroxide solution concentration, which allows the reuse of the resulting sodium sulphide formed back to the process.

Keywords: cleaner technologies, sodium sulfide reuse, sulphide recovery, tannery dumping.

1. INTRODUCCIÓN

Las industrias de curtiembres producen cuero por transformación de pieles de animales, principalmente de ganado vacuno, en un material incorruptible de amplio uso en calzado, vestuario, guantes, muebles, entre otros productos [1], [2].

Uno de los procesos de producción del cuero es el pelambre de las pieles con sulfuro de sodio y cal en medio alcalino; posteriormente se realiza el proceso de desengale para retirar el exceso de cal, generando aguas residuales con elevadas concentraciones de sulfuros que al ser vertidas a cuerpos de agua producen gases tóxicos de ácido sulfhídrico a valores de pH inferiores a 8 [3],

[4]. La concentración máxima permisible de sulfuros en vertimientos de curtiembres es 3 mg/L según la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible [5].

El ácido sulfhídrico es un gas tóxico de olor característico a huevo en descomposición, ataca el sistema nervioso central reaccionando en el torrente sanguíneo con algunas enzimas alterando el transporte de electrones necesario para reaccionar con el oxígeno presente en la hemoglobina, afectando la respiración, los tejidos cardíacos y el sistema nervioso; exposiciones prolongadas a concentraciones mayores de 250 ppm pueden causar edema pulmonar y neumonitis bronquial [6].

Los sulfuros inhiben la acción de la enzima oxidasa que cataliza la respiración aerobia mitocondrial, disminuyendo la captación de nitrógeno y el crecimiento de las plantas. También afectan la acción de la enzima deshidrogenasa en la transformación de acetaldehído en etanol en procesos anaerobios de fermentación alcohólica [7].

Los métodos más utilizados para disminuir la concentración de sulfuros en aguas residuales de curtiembres consisten en oxidación, coagulación y tratamientos biológicos con microorganismos.

A continuación, se describen brevemente algunos estudios realizados al respecto:

Mediante la oxidación por aireación utilizando sulfato de manganeso como catalizador a pH 13 durante 6 horas, se redujo la concentración de sulfuros de 470 mg/L a 5 mg/L, que representa una disminución del 99% [8]. A partir de la desulfuración biológica mediante tratamiento con bacterias aerobias, para oxidar el sulfuro a azufre y sulfatos, se obtuvo una reducción de la concentración de sulfuros desde aproximadamente 200 mg/L hasta 12,84 mg/L [9].

Se ha reportado el estudio de la toxicidad del sulfuro en un proceso anaerobio con miras a la aplicación de lodos activados para el tratamiento de aguas residuales de curtiembres; donde se encontró que el IC₅₀, que representa el 50% de inhibición de la función bacteriana, fue de 154

mg/L de sulfuros [10]. Para la remoción de contaminantes de efluentes de curtiembres por coagulación con sulfato de aluminio y cloruro férrico, se alcanzó 80% de remoción de sulfuros; posteriormente, mediante un proceso biológico anaerobio, se obtuvo una concentración de sulfuros de 200 mg/L y a concentraciones mayores de 260 mg/L se inhibe completamente la producción de metano [11].

Se obtuvieron eficiencias mayores del 90% por electrocoagulación con electrodos de acero dulce para disminuir sulfuros; sin embargo, se produce un precipitado negro de sulfuro de hierro; posteriormente, por filtración del agua y utilización nuevamente de electrocoagulación con electrodos de aluminio, se incrementó la eficiencia a 96,7% [12]. Combinando una pre-ozonización con un posterior proceso anaerobio con bacterias y finalmente aplicando aireación y ozonización en aguas residuales de curtiembres; se alcanzó una reducción del 95% en el contenido de sulfuros [13].

Por oxidación de sulfuros en el agua residual de curtiembres con peróxido de hidrógeno, seguida de coagulación con sulfato de aluminio, la eficiencia fue del 99% desde una concentración inicial de sulfuros de 7.285 mg/L hasta 82 mg/L en el efluente tratado [14]. También se ha evaluado la producción de carbón activado a partir de cascarilla de arroz; con éste se trató el agua residual de curtiembres y posteriormente por oxigenación del agua con aire durante 2 horas, se eliminó en su totalidad el contenido inicial de 193 mg/L de sulfuros [15].

En los métodos de oxidación de sulfuros a sulfatos se requieren varias horas de proceso y uso de catalizadores por aireación, se demandan altos consumos de energía por ozonización y electrocoagulación teniendo en cuenta los elevados consumos de agua en los procesos de curtido; la coagulación consume considerables cantidades de reactivos debido al alto contenido de

sulfuros y los tratamientos biológicos requieren grandes áreas y tiempos de reacción de varios días. Además, a partir de estos métodos no se recuperan los sulfuros, generando considerables volúmenes de lodos, representativos de las plantas residuales de curtiembres. Por otra parte, en muchas industrias de curtiembres en Colombia las aguas residuales son vertidas sin tratamiento al sistema de alcantarillado o directamente a cuerpos de agua [16]. La situación en Latinoamérica es similar a la que se presenta en el país con graves problemas ambientales generados por vertimientos de este tipo de industrias [4].

Se han identificado 466 vertimientos industriales en la cuenca del río Bogotá, 166 de los cuales provienen de curtiembres que descargan al río Bogotá elevadas cargas contaminantes de sólidos, materia orgánica, nitrógeno, cromo y sulfuros, representando más del 50% de las actividades industriales en la cuenca alta del río [17] .

En cumplimiento de la sentencia de estado del 28 de marzo de 2014, que plantea una integración de esfuerzos para descontaminar y preservar la cuenca hidrográfica del río Bogotá [18], a finales de noviembre del 2016 fueron cerradas 277 curtiembres del sector de San Benito en Bogotá por incumplimiento de los requisitos ambientales respecto a vertimientos y manejo de residuos; sólo quedaron con permiso para el procesamiento de pieles 23 curtiembres, quedando sin empleo cerca de 15.000 funcionarios [19].

El objetivo de este trabajo de investigación fue evaluar la extracción de sulfuros de las aguas residuales de curtiembres, generando gases de sulfuro de hidrógeno que al reaccionar con una solución de hidróxido de sodio, producen sulfuro de sodio que puede ser reutilizado en el proceso de pelambre de las pieles. Se espera disminuir la concentración de sulfuros de las aguas residuales por debajo del límite máximo permisible correspondiente a 3 mg/L, según la

Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible para vertimientos de curtiembres [5]. De esta forma, se disminuyen las cargas contaminantes de sulfuros presentes en las aguas residuales de curtiembres para mitigar la afectación a cuerpos de agua, principalmente por la generación de ácido sulfhídrico lo cual produce olores nocivos y la imposibilidad de crecimiento de plantas debido a que los sulfuros impiden que estas puedan captar nitrógeno, entre otros impactos generados por este tipo de vertimientos.

2. METODOLOGÍA

Recolección de muestras

Las muestras de aguas residuales se tomaron de los efluentes de cada uno de los procesos realizados para la producción de cuero, en una curtiembre del sector de San Benito en Bogotá. Debido a que los procesos de producción en las industrias de curtiembres son discontinuos, para cada ensayo se realizó muestreo simple del vertimiento correspondiente a cada etapa del proceso, con base en los métodos normalizados para análisis de aguas [20], utilizando recipientes plásticos acondicionados para tal fin y fueron transportados refrigerados hasta el laboratorio.

Para cada uno de los ensayos se mezclaron los vertimientos de las diferentes etapas de producción de cuero para obtener las aguas residuales en la proporción representativa de estas industrias en los siguientes porcentajes en volumen: lavado de pieles (20%), pelambre (25%), desengale (25%), piquelado y curtido (15%), re-curtido, teñido y acabados (15%) [1], [4]. Para cada ensayo se prepararon 20 litros de las aguas residuales mezcladas y de éstos se tomaron 500 mL, para realizar cada una de las repeticiones de los ensayos de extracción y recuperación de sulfuros.

Diseño experimental

El desarrollo de la experimentación se llevó a cabo en los laboratorios de Tecno-parque Sena nodo Bogotá. Se realizó un diseño experimental factorial para evaluar el efecto de las variables independientes pH (2, 3, 4, 5 y 6) y tiempo de agitación (0, 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos) sobre la variable dependiente concentración de sulfuros en el agua residual. El pH fue ajustado con ácido sulfúrico concentrado y la velocidad de agitación fue constante de 120 rpm. Para cada ensayo se utilizaron 500 mL de solución de hidróxido de sodio 3.0M receptora de sulfuros, preparada con reactivo grado comercial del 98% de pureza. Cada ensayo fue realizado por duplicado, en un diseño completamente al azar, para un total de 10 ensayos correspondientes a los 5 niveles de pH de las aguas residuales con sus respectivas réplicas, y 70 determinaciones de sulfuros en el agua residual, correspondientes a los 7 tiempos de análisis para cada valor de pH. Además, se realizó la determinación de la concentración de sulfuros en la solución de hidróxido de sodio receptora al final de cada ensayo para comprobar si había presencia de sulfuros, lo cual corresponde a la disminución de sulfuros en el agua residual después del proceso de extracción. La determinación de sulfuros se realizó con base en el método yodométrico estándar 4500E [20].

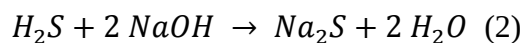
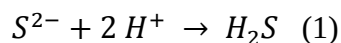
Procedimiento

En el proceso para la extracción de sulfuros las muestras de aguas residuales de curtiembre fueron dosificadas de manera separada en un filtro cilíndrico provisto en su parte interior de acrílico y colocadas en posición horizontal con sus respectivos soportes, malla de acero inoxidable código Mesh 50 y 100 [2]. Posteriormente las aguas fluyeron hacia un homogeneizador hermético con tapa, conformado por un tanque de vidrio de un litro de

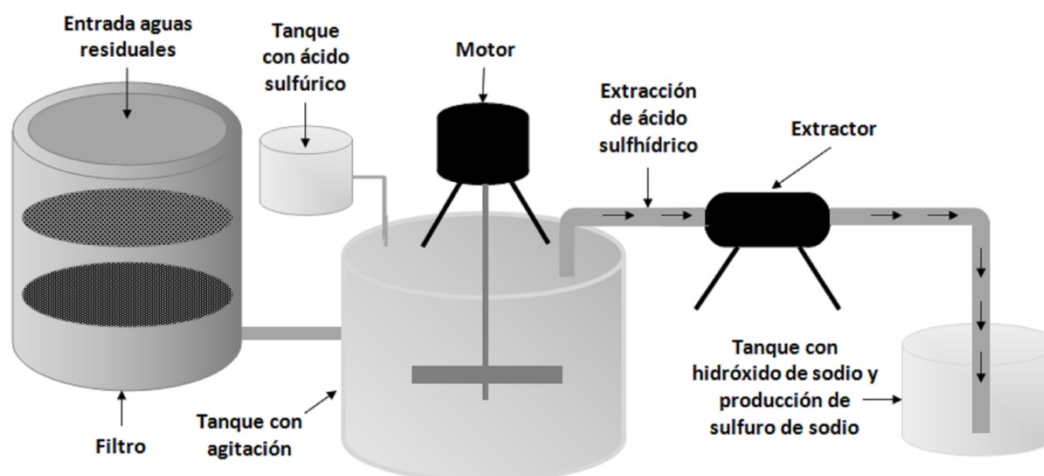
capacidad, colocado sobre un sistema de agitador magnético, con ajuste de velocidad y plancha a temperatura ambiente. Primero se adicionaron las aguas ácidas correspondientes a los procesos de curtido, re-curtido, teñido y acabado a través del filtro de malla, se adicionaron primero las aguas ácidas para evitar la formación de gases tóxicos de sulfuro de hidrogeno. Luego las aguas alcalinas correspondientes a los procesos de lavado, pelambre y desengale fueron dosificadas. Se adicionó por goteo ácido sulfúrico concentrado a las aguas residuales mezcladas en el homogeneizador, hasta ajustar a pH ácido correspondiente a cada ensayo (2, 3, 4, 5, y 6 respectivamente) para producir gases de sulfuro de hidrógeno que fueron succionados por un extractor de 10 W de potencia, acoplado del tanque homogeneizador hacia un tanque con solución de hidróxido de sodio 3.0M, para formar sulfuro de sodio el cual puede ser reutilizado en el proceso de pelambre de las pieles.

Es importante cuidar que el tanque de homogenización permanezca con la tapa sellada y sin fugas para evitar escapes de gases tóxicos de sulfuro de hidrógeno.

Las reacciones químicas de los sulfuros con ácido para producir sulfuro de hidrógeno, H_2S , en el tanque de homogenización con agitación y en la solución de soda cáustica receptora de gases de sulfuro de hidrógeno para producir sulfuro de sodio, Na_2S [21], son respectivamente las siguientes:



El esquema del proceso de extracción y recuperación de sulfuros se muestra en la Figura 1.



Fuente: Autores

Figura 1. Esquema del proceso de extracción y recuperación de sulfuros de vertimientos de curtiembres

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

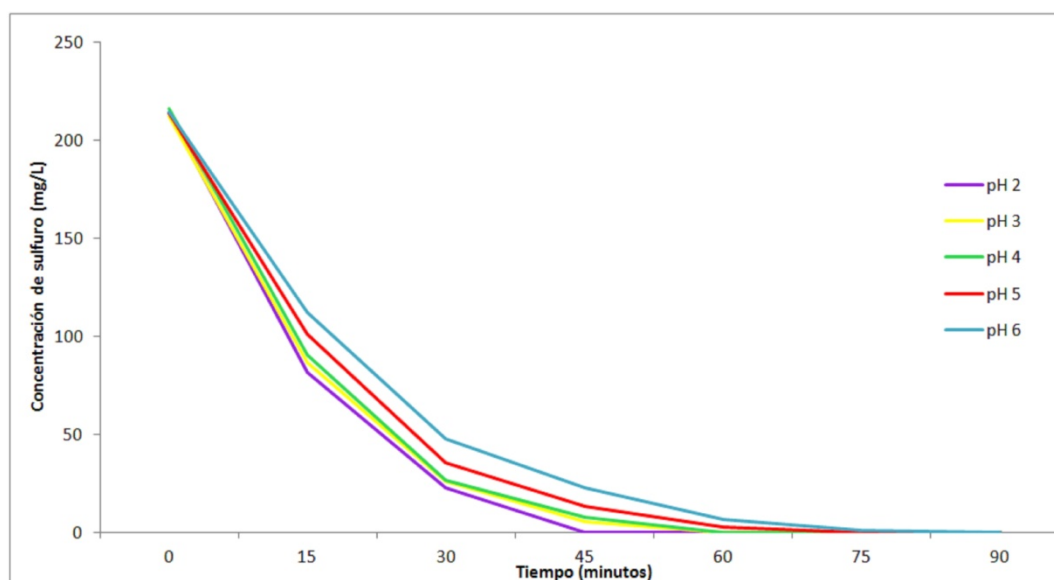
Los resultados del diseño experimental para evaluar la recuperación de sulfuros en medio ácido y formación de sulfuro de sodio en solución receptora de hidróxido de sodio 3.0M, se muestran en la Tabla 1, donde se listan las concentraciones de sulfuro en el agua residual obtenidas en función del tiempo de agitación y del pH de la solución.

Tabla 1. Concentración de sulfuros en el agua residual (mg/L)

pH	Réplicas y promedio	Tiempo de agitación (minutos)						
		0	15	30	45	60	75	90
2	Réplicas	213	80	22	0	0	0	0
		215	83	23	0	0	0	0
	Promedio	214,0	81,5	22,5	0	0	0	0
3	Réplicas	212	86	25	5	0	0	0
		213	87	27	6	0	0	0
	Promedio	212,5	86,5	26,0	5,5	0	0	0
4	Réplicas	218	91	29	8	0	0	0
		215	90	27	7	0	0	0
	Promedio	216,5	90,5	28	7,5	0	0	0

	Promedio	216,5	90,5	26,5	7,5	0	0	0
5	Réplicas	215	102	37	16	3	0	0
		213	100	34	14	2	0	0
	Promedio	214,0	101,0	35,5	13,0	2,5	0	0
6	Réplicas	213	112	46	22	6	1	0
		216	113	48	23	7	1	0
	Promedio	214,5	112,5	47,5	22,5	6,5	1,0	0

En la Tabla 1 se observa el contenido inicial de sulfuros en concentración elevada con promedio de 214 mg/L comparado con los límites permisibles con base en la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible para vertimientos, que establece 3 mg/L como nivel máximo para vertimientos de aguas residuales de curtiembres [5].



Fuente: Autores

Figura 2. Concentración de sulfuro en solución en función del pH y del tiempo de agitación. (mg/L)

En la Figura 2 se muestra que para todos los valores de pH ensayados la concentración de sulfuros es menor que el límite permisible en un tiempo de extracción de 75 minutos.

El análisis de varianza para determinar si hay diferencia significativa entre los niveles ensayados de cada variable y si hay efecto adicional por la interacción de las mismas, se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis de varianza para evaluar el efecto del tiempo y el pH sobre la concentración de sulfuros en el agua residual

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F calculado	F tabulado
Tiempo	381.914	6	63.652	60.211	2,38
pH	1.333	4	333,34	315,32	2,65
Interacción Tiempo-pH	1.353	24	56,41	53,36	1,84
Error	37,00	35	1,06		
Total	384.638	69			

De la tabla de estadística de Fisher se obtienen los valores de F para 95% de confiabilidad que corresponde a 5% de incertidumbre con base en los grados de libertad de la variable y los del error [22]. Debido a que el valor del F calculado es mayor que el F tabulado, hay un efecto significativo del tiempo y del pH sobre la concentración de sulfuros en el agua residual, siendo mayor el ejercido por el tiempo. La interacción también presenta un efecto significativo, indicando que se produce un efecto adicional por la interacción del tiempo y el pH sobre la concentración de sulfuros.

De los resultados a partir del diseño experimental ensayado se determina que se logró la extracción de sulfuros de las aguas residuales mezcladas de curtiembres para todos los valores de pH ácidos ensayados. Sin embargo, a pH 2 se extraen completamente los sulfuros durante 45

minutos, mientras que a valores de pH mayores se requiere más tiempo de agitación, necesitando 75 minutos de agitación para pH igual a 6.

La extracción de sulfuros del agua residual de curtiembres mediante generación de sulfuro de hidrógeno y reacción de este último con hidróxido de sodio, presentó una eficiencia del 100% en un tiempo máximo de 90 minutos, que representa un resultado viable para su implementación a gran escala, debido a los requerimientos de equipos básicos que posibilitan el tratamiento de grandes volúmenes de agua residual generadas en las curtiembres. Además, con esta tecnología propuesta se recuperan los sulfuros produciendo sulfuro de sodio que puede ser reutilizado en el proceso del pelambre de pieles, disminuyendo la generación de lodos.

En la solución que inicialmente contenía hidróxido de sodio con el fin de producir sulfuro de sodio al reaccionar con el sulfuro de hidrógeno generado en las aguas residuales, se obtuvieron concentraciones finales de sulfuros entre 212 y 216 mg/L que corresponde al mismo rango de concentración inicial de sulfuros de las aguas residuales, lo que muestra que en los procesos de extracción y recuperación de sulfuros no se tuvieron escapes de gases de sulfuro de hidrógeno a la atmósfera.

4. CONCLUSIONES

Considerando que es imprescindible evitar la contaminación de cuerpos de agua, buscando soluciones tecnológicamente viables para las condiciones de generación de vertimientos industriales con elevados caudales y altas cargas contaminantes, se concluye que es acertada la implementación de la tecnología de extracción y recuperación de sulfuros de aguas residuales de industrias de curtiembres mediante la formación de sulfuro de hidrógeno a pH ácido y su

recuperación en solución de hidróxido de sodio 3.0M para producir sulfuro de sodio que puede ser reutilizado en el proceso de pelambre de pieles.

Las condiciones más favorables para el proceso de extracción de sulfuros obtenidas fueron pH 2 y tiempo de agitación de 45 minutos. Sin embargo, a pH 6 y 75 minutos se extraen los sulfuros con cumplimiento del límite máximo permisible según Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Es necesario considerar que a un valor de pH igual a 6 el consumo de ácido es menor y el tiempo de agitación es 30 minutos mayor. Se debe decidir cuál pH se seleccionará para así determinar la cantidad de ácido a utilizar teniendo en cuenta el caudal a tratar en la planta.

La solución receptora de sulfuros puede ser realizado en sistema abierto a la atmósfera porque en este proceso no se perciben olores, lo que sugiere que la reacción entre el ácido sulfhídrico y el hidróxido de sodio es rápida por ser una reacción ácido base. Debido a que se conecta un extractor para conducir los gases de sulfuro de hidrógeno hasta la solución de hidróxido de sodio introduciendo el ducto dentro de la solución receptora, el exceso de aire debe tener salida.

REFERENCIAS

- [1] J. M. Azdet, *Química técnica de tenería*, México: Aguilar, pp. 43-76, 2000.
- [2] N. Ortiz, “Aprovechamiento de cromo eliminado en aguas residuales de curtiembres (San Benito, Bogotá), mediante tratamiento con sulfato de sodio”, *Luna Azul*, vol. 40, pp. 117-126, 2015. Doi: 10.17151/luaz.2015.40.9
- [3] D. Akitiengeselleschat y A. Ludwigshafan, “La influencia de los modernos procedimientos de apelmbrado y curtición sobre los problemas de aguas residuales”, *BASF*, vol. 6, pp. 5-36, julio, 2000.

- [4] D. Latorre, “Diagnóstico ambiental y control y seguimiento al sector curtiembres del barrio San Benito de la ciudad de Bogotá”, Tesis Magíster, Fac. Ing., Universidad de La Salle, Bogotá, 2014, pp. 31-68.
- [5] *Resolución 0631*, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Bogotá, 17 de marzo, 2015.
- [6] “Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional de sulfuro de hidrógeno”, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo, Documentación Límites de Exposición Profesional DLEP 69, 2011. Recuperado de:
http://www.oect.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/LEP%20 VALORES%20LIMITE/Doc_Toxicologica/Ficheros%202011/DLEP%2069%20Sulfuro%20de%20hidr%C3%B3geno.pdf
- [7] N. Martin and B. Maricle, “Species-specific enzymatic tolerance of sulfide toxicity in plant roots”, *Elsevier Masson*, pp. 36-41, 2015. Doi: 10.1016/j.plaphy.2015.01.007
- [8] G. Salas, “Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento del agua residual de una curtiembre”, *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.*, vol 8, 2005.
- [9] W. Liu, C. Liang, J. Chen and L. Zhu, “Effect of operating parameters on sulfide biotransformation to sulfur”, *Journal of Enviromental Sciences*, vol. 25, 2013.
- [10] W. Teferina, R. Farfán and C. Cuevas, “Efectos del amoníaco, sulfuro y taninos sobre la actividad de un lodo anaeróbico”, *Asades*, vol. 11, 2007.
- [11] Z. Song, C. Williams and R. Edyvean, “Coagulation and anaerobic digestion of tannery wastewater”, *Trans IChemE*, vol. 79, 2001. Doi: 10.1205/095758201531103
- [12] F. Jing-Wei, S. Ya-Bing, Z. Zheng, Z. Ji-Biao, L. Shu and T. Yuan-Chun, “Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation”, *Journal of Enviromental Sciences*, vol. 19, 2007. Doi: 10.18359/rfcb.389
- [13] P. Balakrishnana, A. Arunagiria and P. Rao, “Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent”, *Elsevier, Journal of Electrostatics*, vol. 56, pp. 77–86, 2002.

[14] A. Hashem, S. Nur-A-Tomal and S. Bushra, "Oxidation-coagulation-filtration processes for the reduction of sulfide from the hair burning liming wastewater in tannery", *Elsevier, Journal of Cleaner Production*, vol. 127, 2016. Doi: 10.1016/j.jclepro.2016.03.159

[15] L. Kennedy, K. Mohan and G. Sekaran, "Integrated biological and catalytic oxidation of organics/inorganics in tannery wastewater by rice husk based mesoporous activated carbon–*Bacillus* sp", *Elsevier, Journal of Carbon*, vol. 42, 2004. Doi: 10.1016/j.carbon.2004.04.002

[16] Secretaría Distrital de Ambiente, *Guía de producción más limpia para el sector curtiembres de Bogotá. Enfoque en vertimientos y residuos*, 2015, pp. 1-70. Recuperado de:
<http://www.ambientebogota.gov.co/documents/24732/3987253/Gu%C3%ADa+de+producci%C3%B3n+m%C3%A1s+limpia+para+el+sector+curtiembres+de+Bogotá%20A1.+Enfoque+en+vertimientos+y+residuos.pdf>

[17] Corporación Autónoma Regional (CAR), *Adecuación hidráulica y recuperación ambiental Río Bogotá*, 2009, pp. 42. Recuperado de
http://www.car.gov.co/recursos_user/Proyectos%20Especiales/RIO%20BOGOTA/Evaluacion%20Ambiental%20Volumen%20I.pdf

[18] *Sentencia Cuenca Hidrográfica del Río Bogotá*, Consejo de Estado, Expediente A.P. 0479-01, 28 de marzo, 2014. Recuperado de:
<http://www.orarbo.gov.co/es/documentacion-y-enlaces/listado/sentencia-del-consejo-de-estado-sala-de-lo-contencioso-administrativo-seccion-primera-rio-bogota>

[19] Diario El Espectador, *Cerradas 277 curtiembres en el sector de San Benito*, 22 de noviembre, 2016. Recuperado de:
<http://www.elespectador.com/noticias/bogota/cierre-de-curtiembres-san-benito-articulo-666862>

[20] APHA, AWWA, WPCF, *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*, 2a. ed., Barcelona: Díaz de Santos, 1997.

[21] R. Petrucci, *Química General*, 8ª. ed., Madrid: Pearson, 2003, p. 1012.

[22] D. Montgomery, "Análisis de Varianza", En *Diseño y análisis de experimentos*, 2a. ed., México: Limusa Wiley, 2005, pp. 124-143.

