

EFLUENTES DE CURTIEMBRE

I. EVALUACION DE MODERNOS PROCESOS DE DEPILADO

Ing. Qco. Carlos S. Cantera ^{**}

SERIE II, N° 347

- * Estudio ejecutado en el Instituto Holandés del Cuero y Calzado, TNO, Waalwijk, Holanda, 1976.
- ** Jefe del Sector Efluentes del Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI, La Plata, Argentina.

INTRODUCCION

El hombre ha comprendido que está destruyendo la naturaleza y que en sus manos se encuentra la posibilidad de detener el problema que significa actualmente la contaminación, reduciendo o mejor aún eliminando los contaminantes ya presentes y evitando la descarga de nuevos elementos de polución.

El hombre debe controlar no sólo su actual medio ambiente, sino también su futuro lugar de vida.

Ante esta realidad, la industria curtidora, como muchas otras industrias, debe prestar atención a los problemas asociados con su efluente y encontrar medios aceptables para eliminar los contaminantes.

La industria curtidora contribuye en sumo grado a la contaminación de los recursos naturales, especialmente hídricos, debido a la naturaleza altamente tóxica de su efluente. Este se caracteriza por ser de gran volumen, alta concentración de sustancias, solubles e insolubles (orgánicas e inorgánicas), coloración elevada y olor desagradable.

Un efluente con tales características puede causar una variedad de efectos adversos sobre el ambiente. Así, la descarga de los efluentes no tratados en aguas superficiales deteriora las cualidades físicas, químicas y biológicas de las mismas.

Principales componentes en el efluente de curtiembre

El efluente final de curtiembre está compuesto de varios líquidos residuales provenientes de las distintas operaciones, a saber: remojo, pelambre, encalado, purga, desencalado, curtido, engrase, teñido y toda otra clase de líquidos de lavado.

De las mencionadas, las operaciones de ribera alcanzan el 70 por ciento de la carga contaminante total, debido principalmente a la elevada contaminación orgánica por la presencia de proteínas solubilizadas y sus productos de degradación, especialmente cuando se emplea un sistema de pelambre destruc-

tor del pelo. Estas proteínas causan una elevada demanda de oxígeno y la formación de un gran volumen de barros primarios durante los procesos de purificación.

Además, cuando se emplean pelambres a base de sulfuros y cal, sistema que está muy generalizado, se incorporan otros dos elementos contaminantes. La cal es responsable por la alcalinidad del efluente final y por la formación de compuestos insolubles.

Con respecto a los sulfuros y especialmente el sulfuro de hidrógeno, ellos son muy tóxicos, causando problemas en los tratamientos biológicos de los efluentes, y alteraciones en la vida acuática luego de la descarga en aguas superficiales.

Es importante también señalar que han ocurrido varios accidentes con el gas sulfhídrico en curtiembres durante el procesamiento de la piel.

Los efluentes provenientes de la operación de curtición contienen menos sustancias orgánicas disueltas y suspendidas, pero presentan otros problemas, tal como la presencia de cromo trivalente.

Aunque Cr^{3+} es menos tóxico que Cr^{6+} , la legislación existente sobre la descarga de Cr^{3+} es muy estricta en muchos países europeos.

Formas de reducir la contaminación de los efluentes

El tratamiento de los efluentes líquidos de una curtiembre está orientado a eliminar la toxicidad debida a productos químicos específicos (tales como sulfuros y sales de cromo trivalente), reducir la DBO y la cantidad de sólidos suspendidos.

La reducción de la contaminación de los efluentes de los distintos procesos, debe comenzar en los mismos, es decir, se debe realizar una optimización de las variables que los gobiernan a fin de reducir o en el mejor de los casos eliminar los componentes indeseables por su toxicidad.

En el estudio de cada proceso, otro aspecto interesante, es analizar la posibilidad de volver a usar los efluentes por recirculación de los mismos o bien proceder a la recuperación

de productos útiles para su posterior uso.

Estas formas de tratamiento pueden contribuir a la reducción de la contaminación total. El aprovechamiento de los efluentes por recirculación de los mismos debe convertirse en una parte integral de los procesos de curtiembre.

La reducción de la toxicidad de los efluentes también puede lograrse introduciendo modificaciones en los procesos de modo que los productos químicos contaminantes puedan ser reducidos o eliminados.

Objetivos del trabajo

Desde el punto de vista de la contaminación ya se indicó que los procesos de ribera son los responsables del 70 por ciento de la carga orgánica contaminante (en términos de la DBO), la toxicidad de los sulfuros y el 90 por ciento de los sólidos sedimentables en 2 horas.

De modo que una manera de alcanzar una reducción importante en el grado de toxicidad de los efluentes de curtiembre es guiar los esfuerzos hacia tales procesos de ribera.

En la primera parte del estudio de los efluentes de curtiembre, se evalúa un nuevo proceso de depilado desarrollado por el Instituto Holandés de Cueros y Calzado (TNO), con el propósito principal de reducir el volumen y grado de contaminación de los efluentes de ribera, facilitando al mismo tiempo el tratamiento de los mismos.

Dado que la nueva tecnología, ya empleada en Holanda a nivel industrial, ha demostrado ser compatible con la producción de cueros de buena calidad, comparables con los de procesos standard de fabricación y que el principal aporte de la misma se centra en las mejoras del efluente y su tratamiento, el objetivo del presente trabajo es realizar primeramente una evaluación crítica de los efluentes generados.

De confirmarse los beneficios asociados a la nueva tecnología, se efectuarán en el CITEC trabajos para ajustar la misma a la materia prima disponible en el país, con el objeto de lograr cueros de calidad comparable a los obtenidos por los procesos tradicionales.

De lograrse lo propuesto resultan obvios los beneficios

derivados de adaptar este nuevo proceso a nuestro medio curtidor.

Nueva tecnología empleada

En la nueva tecnología de ribera se trata de reducir los problemas con el efluente, desarrollando un sistema de depilado-apelambrado sin el uso de cal y trabajando con bajos flotes (reducción de la cantidad de agua) (1).

Luego de varias experiencias, el Instituto Holandés propuso el procedimiento que se describe a continuación, para alcanzar las ventajas ya mencionadas y lograr al mismo tiempo buenas características en el cuero resultante.

El detalle de la técnica se indica en el apéndice A.

La operación de remojo se efectúa con bajo flote (100 % de agua) y en presencia de una combinación de cloruro de calcio y óxido de magnesio. El depilado de las pieles se realiza con sulfuro de sodio e hidróxido de sodio con un flote total de 100 por ciento de agua.

La adición de cloruro de calcio durante el remojo reemplaza el uso de cal del sistema de pelambre-apelambrado tradicional.

Este proceso, fue desarrollado por el TNO teniendo en cuenta aspectos importantes sobre la acción de los iones calcio durante los trabajos de ribera, y que puede resumirse así:

a) Es necesaria la acción de iones calcio sobre la piel para que los posteriores procesos de curtición se realicen en forma adecuada y obtener cueros de calidad. Herfeld (2) demuestra la importancia de la presencia de iones calcio sobre el llamado "efecto de apelambrado".

b) Esta acción de apelambrado de los iones calcio no puede lograrse utilizando un encalado posterior a un depilado con sulfuros en ausencia de cal. En el TNO no se pudo ajustar este tipo de procedimiento para obtener cueros de calidad.

c) Si previamente a la acción depilante de los sulfuros se somete la piel a un tratamiento alcalino en presencia de

iones calcio, se produce el llamado efecto de inmunización del pelo, que se manifiesta dificultando el proceso de depilado. Este efecto aparece a un pH mayor a 10.

d) La acción del ión calcio sobre el colágeno es más eficiente a mayor pH.

Como resultado de los trabajos realizados por el TNO, la combinación de cloruro de calcio y óxido de magnesio en óptimas cantidades permite suministrar los iones calcio necesarios para lograr un adecuado efecto de apelmbrado y regular el pH, con el uso del óxido de magnesio, a valores próximos a 10, evitándose en esta forma el efecto de inmunización del pelo.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Efluentes de las riberas en examen

Las experiencias fueron realizadas procesando una piel vacuna salada la cual fue dividida en dos mitades siguiendo la línea del espinazo. Cada mitad fue a su vez dividida en cuatro bandas de aproximadamente 30 cm de ancho por 70 cm de largo, incluyendo la zona crupón y falda. El muestreo utilizado se indica en la figura 1.

Se llevaron a cabo cuatro experiencias. En dos de ellas, cuatro trozos de la piel fueron solamente depilados, siguiendo las operaciones de la ribera propuesta (trozos 1-4, apéndice A), y la tradicional (trozos 2-3, apéndice B).

En las otras dos experiencias, los restantes trozos de la piel fueron depilados según ambas tecnologías de ribera y luego curtidos al cromo siguiendo el método señalado en el apéndice C.

En cada experimento fueron recolectados los efluentes de las distintas operaciones, en los cuales se determinó la demanda química de oxígeno (DQO) y el contenido de nitrógeno total, considerando que los mismos son parámetros indicadores de la contaminación (6).

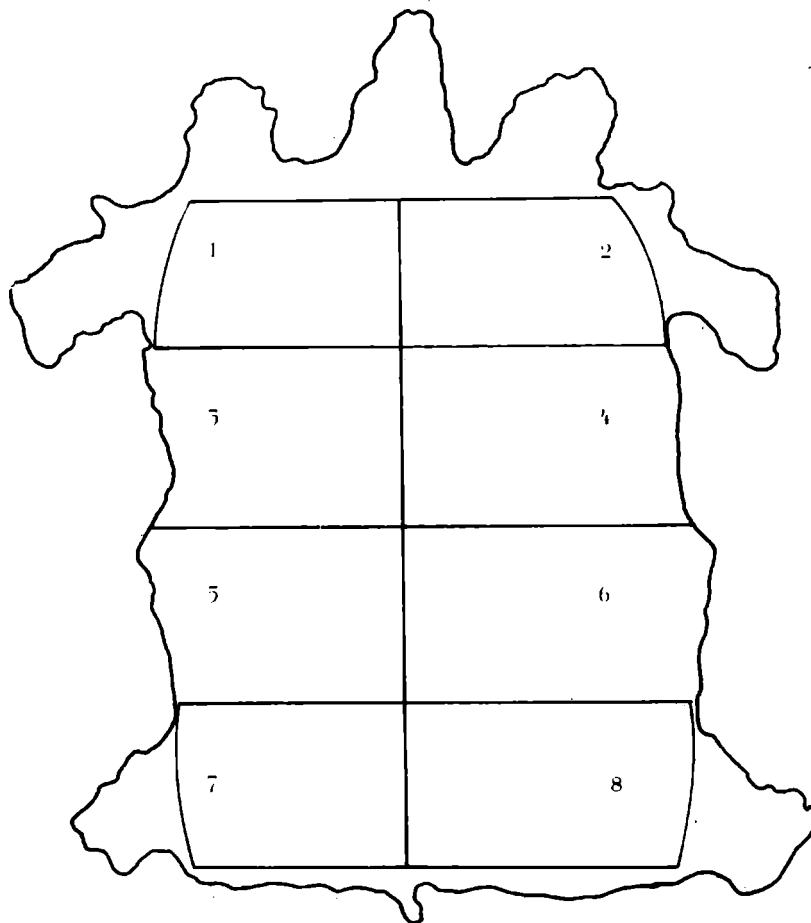


Figura 1

- 1-4 ribera TNO .
- 2-3 ribera tradicional
- 5-8 ribera TNO y curtido
- 6-7 ribera tradicional y curtido

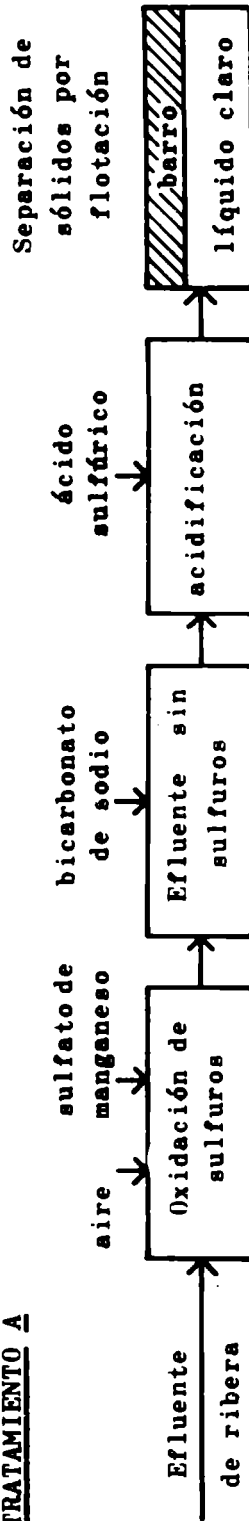
Tratamiento de los efluentes

Con el propósito de evaluar el efluente de ribera de la nueva tecnología, se realizó una comparación entre las características que éste presenta y el efluente de la ribera tradicional.

Al mismo tiempo se hacen consideraciones sobre el comportamiento de ambos efluentes frente a dos formas de tratamiento, los cuales se detallan en la figura 2.

Brevemente los tratamientos pueden describirse de la siguiente manera:

TRATAMIENTO A



TRATAMIENTO B

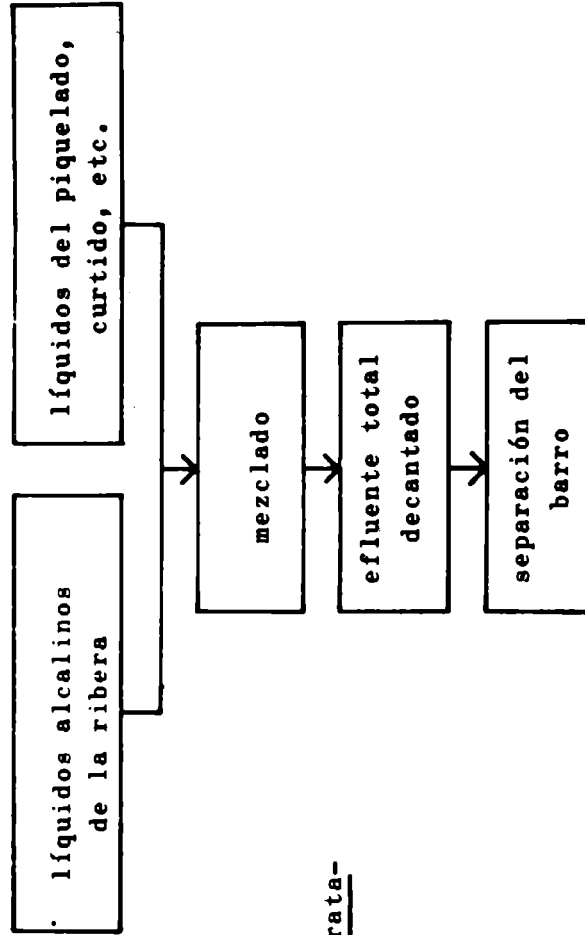


Fig. 2.- Esquemas de los tratamientos examinados

Tratamiento A. Consiste en la eliminación de los sulfuros y posterior acidificación del efluente a valores de pH comprendidos entre 3-4. Los sulfuros se eliminan por medio de un proceso de oxidación con aire, catalizado por la presencia de iones Mn^{++} (agregados como SO_4Mn) (3, 4).

Después de la adición (en solución) del catalizador (200 g de SO_4Mn/m^3 de líquido) el licor es aireado intensamente durante aproximadamente 2 horas. En esta forma la concentración de sulfuros es disminuida desde 2 000-3 000 mg/litro a sólo algunos mg/litro, permitiendo la posterior acidificación sin el peligro de la liberación de H_2S .

La acidificación se hace con ácido sulfúrico (1:1) en forma rápida, evitando una agitación intensa para facilitar la separación del barro formado. La mejor separación de éste se logra por flotación, para lo cual antes de la acidificación se incorpora al efluente bicarbonato de sodio (1 kg/ m^3 de líquido).

Tratamiento B. Consiste simplemente en el mezclado de los líquidos alcalinos de la ribera, con los líquidos de los procesos de piquelado, curtido, recurtido, engrase, tintura, con lo cual se produce una neutralización de los efluentes.

El efluente total es decantado, separándose el barro formado.

RESULTADOS

Comparación de las características de los efluentes en ambas tecnologías de ribera

En la tabla I pueden observarse los datos obtenidos para las dos riberas estudiadas.

El aporte más importante de la tecnología TNO examinada es que permite obtener un efluente sin cal y concentrar la carga contaminante inorgánica y orgánica de la ribera en un reducido volumen de 4-5 litros/kg de piel salada.

TABLA I

COMPARACION DE LAS CARACTERISTICAS DE LOS EFLUENTES

(datos referidos a kg de piel salada)

| Características | Ribera | |
|------------------------------------|--------|-------------|
| | TNO | Tradicional |
| Ca(OH) ₂ (Cal) (g)..... | - | 40 |
| CaCl ₂ (g)..... | 10 | - |
| Volumen (l)..... | 4-5 | 12-14 |
| DQO (mg O ₂)..... | 85 300 | 83 000 |
| Nitrógeno total (mg)..... | 7 500 | 6 900 |

TABLA II

CARACTERISTICAS DE LOS EFLUENTES TRATADOS SEGUN METODO A

| Parámetro | Efluentes de ribera | | | |
|--|---------------------|---------|-------------|---------|
| | TNO | | Tradicional | |
| | Sin tratar | Tratado | Sin tratar | Tratado |
| DQO (mgO ₂ /kg piel salada).. | 83 500 | 16 300 | 83 000 | 15 500 |
| Nitrógeno total (mg/kg piel salada)..... | 7 500 | 1 900 | 6 900 | 1 500 |

La presencia de cal en un efluente es responsable de la alcalinidad final del mismo. Además, la formación de compuestos insolubles de calcio puede causar problemas en los sistemas de conducción de los líquidos residuales y la formación de bancos de barros en aguas superficiales.

Al reducir el volumen del efluente, si bien la carga orgánica total es la misma, se facilitan los procesos de purificación.

Comparación de los efluentes de la ribera de ambas tecnologías frente al tratamiento A

Respecto al tratamiento A, la principal ventaja de la nueva tecnología radica en el menor volumen de líquido a ser tratado y al hecho que no contiene cal, lo que se traduce en un menor consumo de reactivos químicos empleados en la purificación.

Así por ejemplo, en el proceso de oxidación de los sulfuros se utiliza para el efluente de la ribera TNO, de 0,8 a 1,0 g/kg piel de SO_4Mn , comparados con 2,4-2,8 g/kg piel para el de la ribera tradicional. Lo mismo ocurre con el bicarbonato de sodio agregado para favorecer la separación del barro. En la ribera TNO se usa de 4 a 5 g/kg piel y en la ribera tradicional de 12 a 14 g/kg piel.

Con respecto al proceso de acidificación del efluente de la ribera TNO se utiliza de 25 a 30 g de ácido sulfúrico/kg piel, mientras que para el líquido de la ribera tradicional la cantidad a emplear es mucho mayor ya que depende de la cantidad de bicarbonato adicionado, como del exceso de cal empleado durante el sistema de pelambre-apelambrado.

Otro aspecto a tener en cuenta, relacionado con el volumen del efluente, es que al ser menor el volumen de líquido/kg de piel procesado, serán menores también los gastos de instalación del proceso de purificación.

Características de los efluentes tratados según el método A

En la tabla II pueden observarse los resultados obtenidos al tratar ambos efluentes.

Este tratamiento produce en ambos líquidos residuales

una considerable reducción en la DQO y en el contenido de nitrógeno total del efluente (80 % y 75 % respectivamente).

Otro aspecto destacable es la formación de un barro compacto, de carácter fibroso, con buenas propiedades de secado (1, 3) y que puede ser fácilmente separado por flotación.

Comparación de los efluentes frente al tratamiento B

Los datos obtenidos al mezclar los efluentes de cada una de las riberas estudiadas, con los líquidos de los demás procesos se detallan en las tablas III y IV. El proceso de ribera TNO se incluye en la tabla III, y el tradicional en la tabla IV.

Analizando los resultados, puede observarse una disminución en el volumen total del efluente/kg de piel procesado cuando se utiliza la tecnología TNO. Además, como ésta no emplea cal se logra una mejor neutralización de los licores de la ribera con los líquidos ácidos del piquelado-curtido, obteniéndose un efluente de menor pH (7,6 comparado con 9,0 para la tecnología tradicional). Con este valor inferior de pH se produce una mayor separación de los componentes orgánicos presentes, como se pone de manifiesto por el aumento del porcentaje de reducción de la DQO y el contenido de nitrógeno total, como así también en la cantidad de sólidos sedimentables durante 2 horas.

Como se observa en las tablas III y IV, el tratamiento B produce una reducción en la carga contaminante total entre el 35-47 por ciento en términos de la DQO, reduciendo el contenido de nitrógeno en 18-21 por ciento, dependiendo los límites de ambos parámetros de la ribera utilizada.

Comparación de los procesos de purificación utilizados

Los tratamientos A y B de los efluentes, independientemente del proceso de ribera, originan líquidos residuales de características diferentes, las cuales son muy interesantes de destacar.

Al mezclar los líquidos alcalinos de la ribera con los líquidos ácidos del piquelado-curtido (tratamiento B), el valor del pH decrece a valores comprendidos entre 8,0-9,0,

TABLA III
CARACTERISTICAS DEL EFLUENTE TOTAL TRATADO SEGUN METODO B
 (datos referidos a kg de piel salada)

| Proceso | Volumen (litros) (1) | pH | DQO (mg O ₂) | N (mg) | Sólidos decantables 2 h (litros) | Reducción en la DQO (%) | Reducción en N (%) |
|---|-------------------------|------|-----------------------------|-----------|--|-------------------------------|--------------------------|
| Ribera TNO..... | 4,4 | 11,7 | 85 300 | 7 500 | - | - | - |
| Descalcado-purga..... | 2,3 | 8,7 | 9 200 | 8 500 (2) | - | - | - |
| Piquelado-curtido..... | 0,9 | 3,8 | 3 100 | 1 800 | - | - | - |
| Recurtido-engrase..... | 3,8 | 4,3 | 14 000 | 1 900 | - | - | - |
| Efluente total..... | 11,4 | - | 111 600 | 19 700 | - | - | - |
| Efluente mezclado (decanta- ción 2 horas)..... | 11,4 | 7,6 | 59 200 | 15 500 | 73 | 47 | 21 |

(1) No incluye el agua de lavado de los equipos, etc.

(2) Incluye el nitrógeno de los compuestos usados en el descalcado

TABLA IV
CARACTERISTICAS DEL EFLUENTE TOTAL TRATADO SEGUN METODO B
(datos referidos a kg/piel salada)

| Proceso | Volumen (litros) (1) | pH | DQO (mg O ₂) | N (mg) | Sólidos disueltos 2 h (i. vos) | Reducción en la DQO (%) | Reducción en N (%) |
|---|-------------------------|------|-----------------------------|-----------|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Ribera tradicional..... | 12,0 | 12,0 | 83 000 | 6 900 | - | - | - |
| Desencalado-purga..... | 3,4 | 8,1 | 14 900 | 9 000 (2) | - | - | - |
| Pielado-curtido..... | 1,4 | 4,1 | 7 000 | 2 600 | - | - | - |
| Recurtido-engrasado-teñido..... | 5,0 | 4,2 | 25 000 | 6 000 | - | - | - |
| Efluente total..... | 21,8 | - | 129 000 | 24 500 | - | - | - |
| Efluente mezclado (decantación 2 horas)..... | 21,8 | 9,0 | 85 000 | 20 000 | 4,5 | 35 | 18 |

(1) No incluye el agua de lavado de los equipos

(2) Incluye el nitrógeno de los componentes usados en el desencalado

produciéndose una precipitación de parte de las proteínas. Con esto se reduce la DQO en un 55-45 por ciento.

Con este tratamiento se forma gran cantidad de barro que tiene un contenido de agua del 98 por ciento y que es de difícil manejo. Cuando este barro es colocado en lechos de secado se encuentra al estado coloidal y seca lentamente (5).

Al tratar los líquidos de la ribera por separado (tratamiento A) se produce la formación de un barro menos hidratado, compacto, de carácter fibroso, que presenta buenas propiedades de secado y no contiene cromo. Además tiene lugar una reducción de la carga orgánica del líquido de ribera del 80 por ciento, expresada en términos de la DQO.

Este tratamiento también permite segregar el efluente del curtido, el cual puede usarse nuevamente por recirculación de los licores o bien por recuperación del material curtiente para su uso posterior.

COMENTARIO FINAL

De los resultados obtenidos en el presente trabajo, deben destacarse los siguientes aspectos:

1. Desde el punto de vista de la contaminación de los efluentes, la nueva tecnología permite concentrar la carga inorgánica y orgánica de la ribera en un reducido volumen de 4-5 l/kg piel procesada, eliminando la presencia de cal en los líquidos residuales.

2. Las características del efluente facilitan los procesos de purificación empleados.

3. Entre los tratamientos de los efluentes examinados, el identificado como A (oxidación catalítica de los sulfuros y posterior acidificación del líquido de ribera a pH 3-4) permite lograr una reducción expresada en términos de DQO del 80 por ciento en la contaminación causada por el remojo-pelambre. Se obtiene un barro compacto de fácil separación,

con buenas propiedades de secado y que no contiene cromo tri-valente, mientras que con el tratamiento B (mezclado de los efluentes) se logra solamente una reducción del 35-47 por ciento (en términos de la DQO) y se obtiene un barro muy hidratado (98 por ciento de agua), que se encuentra al estado coloidal de difícil manejo y que contiene cromo trivalente.

BIBLIOGRAFIA

1. Van Vlimmeren, P. J., Langerwerf, J. S. A. van Meer, A. J. J., Perkmans, H. H. A. - Memoria del XIV Congreso de la IULTCS, Barcelona, octubre 1975, Tomo I, pág. 13.
2. Herfel, H. - Rev. Asoc. Quím. Esp. Ind. Cuero, 17 (6), 186-203, 1966.
3. Angelinetti, A. R., Cantera, C. S., Soffa, A. - LEMIT-Anales, 2-1976, 139-154.
4. Eye, J. D., Clement, D. P. - J. Am. Leather Chem. Ass., 67, 256-267, 1972.
5. Villa, L. - J. Am. Leather Chemists Ass., 61, 414, 1966.
6. Standard Methods for the Examination of Water, and Wastewater, 12th edition, 1965.

Agradecimientos

El autor agradece al gobierno holandés el haberle otorgado una beca para efectuar este estudio en el Instituto del Cuero y Calzado (TNO) de Waalwijk y a sus autoridades y profesionales por las atenciones brindadas para coronar con éxito la misión propuesta.

También se agradece a la Dirección del CITEC el apoyo brindado para la concreción de dicha beca y a las autoridades de las entidades promotoras del Centro, LEMIT e INTI el haber facilitado el viaje.

APENDICE A - NUEVA TECNOLOGIA (Ribera TNO)

Remojo (% referido a peso de piel salada)

100 % agua (20-25°C)
1 % Cl_2Ca
0,4 % OMg

Rotar 1 hora; luego rotar 5 minutos cada hora; al día siguiente evacuar. Descarnar, recortar y pesar.

Pelambre (% referido a peso de piel salada)

40 % agua (20-25°C)
3 % SNa_2 (60 %)
1 % HONa

Rotar 3 horas.

60 % agua

Rotar 30 minutos; luego rotar 5 minutos cada hora hasta el día siguiente; evacuar. Lavar 3 veces con 10 % de agua (35°C); rotar 10 minutos; evacuar.

APENDICE B - PROCESO DE RIBERA TRADICIONAL

Remojo (% referido a peso de piel salada)

300 % agua (18°C); rotar 1 hora (2 rpm); evacuar.
200 % agua (18°C); rotar 5 minutos cada hora; al día siguiente evacuar.
Descarnar, recortar, pesar.

Pelambre (% referido a peso de piel salada)

300 % agua (25°C)
4 % cal
3 % SNa_2 (60 %)

Rotar 3 veces 30 minutos durante 2 h 30 m; luego adicionar 200 % de agua, rotar 30 minutos. A continuación rotar 5 minutos cada hora hasta el día siguiente. Evacuar, lavar con 100 % de agua (35°C) durante 10 minutos. Evacuar. Lavar con 200 % de agua durante 10 minutos. Evacuar.

APENDICE C - PROCESOS STANDARD, POSTERIORES A LA RIBERA, PARA LA FARRIGACION DE CUEROS PARA CAPELLADA

Desencalado-purga (% referido a peso en tripa)

50 % agua (35°C)
3 % $SO_4(NH_4)_2$
0,9 % HCl diluido 10 veces en agua; rotar 45 minutos (6 rpm).
0,6 % de una enzima proteolítica; rotar 30 minutos (pH 8,0-8,5); evacuar.
Lavar una vez con 100 % de agua (15°C); rotar 10 minutos; evacuar.

Piquelado-curtición-cromo

50 % agua (15°C)
0,7 % ácido fórmico
0,6 % ácido sulfúrico diluido 10 veces en agua
3 % sal de cromo (33 % basicidad, 20 % Cr_2O_3); rotar 1 hora (10 rpm).
7 % sal de cromo (50 % basicidad, 20 % Cr_2O_3); rotar 7 horas al día siguiente evacuar.

Neutralización-curtido

Lavar una vez con 100 % de agua (40 °C); rotar 10 minutos (12 rpm); evacuar.
100 % de agua (40°C)
0,5 % CO_3HNa
1 % $HCOONa$
Rotar 30 minutos.
5 % recurtiente sintético; rotar 30 minutos.
5 % sal de cromo (50 % basicidad, 20 % Cr_2O_3); rotar 1 hora; evacuar.
Lavar 2 veces con 200 % de agua (65°C); rotar 10 minutos.

Teñido-engrase

200 % agua (65°C)
0,5 % colorante aniónico; rotar 15 minutos.
7 % productos de engrase sintéticos; rotar 45 minutos (pH 4,2)
0,2 % $HCOOH$; rotar 10 minutos (pH 3,8); evacuar.