

INFLUENCIA DE LOS METODOS DE DEPILADO SOBRE LA
CANTIDAD Y COMPOSICION DE LAS AGUAS RESIDUALES

II. INVESTIGACIONES ULTERIORES

Ing. Willy Frendrup *

Dr. Alberto Angelinetti **

- * Centro Experimental de Curtiduría, Instituto Tecnológico,
Copenhagen, Dinamarca.
- ** Centro de Investigación de Tecnología del Cuero, La Plata,
Argentina.

INTRODUCCION

Ya se ha informado anteriormente (1, 2) sobre las investigaciones de diferentes métodos de depilado que se han realizado en el Instituto Nórdico del Cuero (Copenhagen).

Aquí se discutirán las investigaciones sobre el análisis de los efluentes de ocho métodos de depilado, los cuales fueron llevados a cabo por el Dr. A. Angelinetti en el Instituto Nórdico del Cuero en otoño de 1969.

Los sistemas de depilado estudiados fueron NaOH-Na₂S-NaNO₂ y dos enzimáticos. Ya fueron informadas anteriormente las propiedades del cuero que brindan estos sistemas (1). Además, se informa aquí sobre otros cuatro métodos Ca(OH)₂ - Na₂S.

PARTE EXPERIMENTAL

El método de investigación fue adaptado exactamente como fue posible a aquellos informados en (1) y (2), de modo que los resultados pudieran ser directamente comparados. Las pieles utilizadas fueron curtidas al cromo. El fraccionamiento de las pieles y los tratamientos aplicados están descrito en (1), y las técnicas analíticas de las aguas residuales lo están en (2).

Métodos de depilado empleados

1. Depilado con NaNO₂

Técnica 3d.

Depilado en fulón. Agregado de una pequeña cantidad de NaSH. Método salvador del pelo.

2. Depilados enzimáticos

Técnicas 4c y 4d.

Según los métodos corto y largo de Herfeld (3).

3. Depilado NaOH - NaSH

Técnica 6m.

Método destructor del pelo.

4. Depilados Ca(OH)₂ - Na₂S

Técnica 6n (La numeración no se ha variado para comparar con las referencias anteriores).

300 % agua (32°C). 1 % NaSH (95 %). Movimiento: 2 h, luego agregado de 3 % Na₂S (60 %), 5 % Ca(OH)₂, tratamiento durante la noche. Método destructor del pelo.

Técnica 6o.

Como en 6n, pero las cantidades de NaSH (95 %) y de Na₂S (60 %) fueron 3 % y 1 % respectivamente. Método destructor del pelo.

Técnica 6p.

Como en 6n, pero la temperatura fue 22°C y las cantidades de NaSH y Na₂S fueron 5 % y 1 % respectivamente. Método destructor del pelo.

Técnica 6q.

Como en 6p pero la temperatura fue 32°C.

RESULTADOS OBTENIDOS

En la Tabla 1 se presentan, para cada depilado y para cada tratamiento alcalino posterior al depilado enzimático, los resultados obtenidos para el análisis de los licores, cada resultado referido al peso de piel salada. Para ambos depilados enzimáticos se dan los valores correspondientes para el baño de depilado y el tratamiento posterior alcalino. En los depilados cal-sulfuro número 6n a 6q. se han empleado cantidades ostensiblemente mayores de sulfuro por kg de peso

TABLA 1

ANALISIS DE LOS LICORES DE DEPILADO, REFERIDO AL PESO SALADO DE LA PIEL

METODO DE DEPILACION N°	PH	Alcalinidad	Sólidos totales	Sólidos fijados	Sólidos volátiles	Materia insoluble	Materia precipitable (2 hs.)	Valor permanganato	D C O	D B O ₅	D I O	Nitrógeno total	Nitrógeno (como NH ₃)	Sulfuro
		meq/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	l/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
Depilado nítrico:														
3d	11,9	580	95	64	31	13	0,14	21	50	15	2,9	4,7	0	**
Depilados enzimáticos:														
4c	7,4	1,5	59	30	29	20	0***	2,3	9,9	3,4	0,05	0,75	0,12	0,06
4d	7,6	4	26	14	12	2	0***	4,7	16	4,7	0,44	1,6	0,24	0,06
Depilados enzimáticos, postencalado:														
4c	11,6	69	51	28	23	4	0,08	21	38	9,1	1,1	2,6	0	0,22
4d	12,7	160	27	15	12	2	0,04	10,2	15	11,6	2,0	1,3	0,11	0,64
Depilado enzimático + postencalado														
4c	—	71	110	53	52	—	—	23	48	13	1,2	3,4	0,12	0,3
4d	—	164	53	29	24	—	—	15	31	16	2,4	2,8	0,35	0,7
Depilado NaOH-NaSH:														
6m	12,0	440	118	62	56	14	0****	55	99	29	13	7,6	0,18	7,5
Depilado Cal-sulfuro:														
6n	12,5	780	110	69	41	29	0,32	29	76	24	7,3	5,5	0,21	5,2
6o	12,5	770	119	76	43	32	0,30	39	75	25	11	5,9	0,19	8,9
6p	11,8	840	123	91	32	26	0,30	42	84	32	15	4,1	0,06	13,1
6q	12,2	900	118	98	20	18	0,26	40	86	29	14	5,3	0,05	8,4

* Solamente nitrógeno trivalente. Nitratos y nitritos no son considerados.
 ** A causa de la presencia simultánea de nitrato el sulfuro no pudo ser determinado. Posiblemente reaccionan el nitrato y el sulfuro de forma que el sulfuro va no existe.
 *** El material precipitable es interferido por el pelo.
 **** Las partículas sólidas son tan finas que no sedimentan.
 ***** Para la determinación de sulfuro la muestra se hizo 1 N en ácido sulfúrico y el sulfuro se separó en forma de H₂S por burbujeo de N₂, durante 1 h. a 20°C, y recibido en una solución de Cd(CH₃COO)₂. La solución se acidificó y se tituló con iodo. Los grupos tiol no son tenidos en cuenta en esta titulación.

salado que en las anteriores experiencias.

Las cantidades superiores de sulfuro empleadas se han traducido en un aumento de la alcalinidad con respecto a los trabajos anteriores (800-900 meq./kg contra 500-700 meq./kg), y se manifiesta una alcalinidad creciente a lo largo de la serie 6n-6o-6p/6q.

La cantidad de materia seca en el licor para estos cuatro depilados es casi la misma, y tan grande como las mayores de las halladas anteriormente. Se halla entonces una clara diferencia entre los depilados salvadores del pelo (2), nº 6a, y los métodos de cal-sulfuro destructores del pelo; aunque el cambio, como se mostró en (2), no es tan agudo.

La determinación de materia sedimentable luego de 2 h no fue llevada a cabo en las anteriores investigaciones. La materia sedimentable en ml/l expresa el volumen de barro. Mientras la "materia insoluble" indica el peso de todo lo disuelto, tanto sedimentable como suspendido, la materia sedimentable luego de 2 h da solamente lo que se deposita al cabo de 2 h, o sea su volumen. Normalmente no existe ninguna proporcionalidad entre estos valores.

La cantidad de barro que precipita es para los cuatro depilados cal-sulfuro aproximadamente igual; el barro se compone principalmente de cal.

El valor permanganato y la demanda inmediata de oxígeno (DIO) son significativamente mayores que en los depilados cal-sulfuro previamente investigados, lo que es natural a causa del mayor contenido de sulfuro.

La demanda química de oxígeno (DCO) se ha elevado muy poco; esto es causa de que el dieromato oxida también muchos otros materiales, y que el contenido de sulfuro influencia muy poco este valor.

La demanda inmediata de oxígeno expresa cuanto oxígeno se consume "inmediatamente" cuando el agua residual se mezcla con agua saturada con oxígeno.

Esta determinación consiste, como el valor permanganato y la D.C.O., en una oxidación química pero mucho más suave, esto es, con oxígeno disuelto.

TABLA 2

ANALISIS DEL AGUA RESIDUAL TOTAL REFERIDO AL PESO SALADO DE LA PIEL

METODO DE DEPILACION N°	Cantidad de agua	pH	Alcalinidad meq kg	Sólidos totales g/kg	Sólidos fijos g/kg	Sólidos volátiles g/kg	Materia insoluble g/kg	Materia precipitable (2 hr.) l/kg	Valor permanganato g/kg	D C 0 g/kg	D B 0 ₂ g/kg	D I 0 g/kg	Nitrogeno Total g/kg	Nitrogeno (como NH ₃) g/kg
Depilado nitrato:														
3d	28	10,4	420	550	470	80	70	4,5	54	108	21	4	10	0,9
Depilados enzimáticos:														
4c	31	6,7	0	670	420	250	210	2,0	33	99	17	1	10	1,2
4d	62	7,0	0	550	470	80	29	3,8	44	108	25	2	17	1,5
Depilado NaOH-NaSH:														
6m	29	9,3	320	780	430	350	285	2,0	81	144	41	14	14	2,3
Depilado cal-sulfuro:														
6n	30	10,3	630	770	460	310	295	6,0	73	125	27	9	13	2,4
6q	27	10,5	810	540	460	80	65	6,7	64	117	37	20	11	1,8
Valores típicos para la fabricación de cuero al cromo para capellada:	70	9-12	750	600	400	200	150	5	60		50	10	14	

* Solamente nitrógeno trivalente. Nitrato y nitrito no son considerados.

Los sulfuros por ej. son compuestos fácilmente oxidables y tienen una demanda de oxígeno momentánea; la demanda de oxígeno en un recipiente o purificador biológico se compone, por lo tanto, de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) más la inmediata (química).

Es sorprendente que la DBO en 6n a 6q sea tan alta con respecto a las investigaciones anteriores (25 a 30 g/kg peso salado contra 6 a 14 g/kg). Esto indica que durante el depilado se libera una mayor cantidad de sustancia orgánica que en aquellas experiencias, pero la cantidad de nitrógeno total en los licores es aproximadamente la misma (en ambos casos 5 g/kg peso salado).

A lo largo de la serie 6n-6o-6p/6q, con cantidades crecientes de sulfuro, crecen al valor permanganato y la DCO, pero también la DBO.

La demanda de oxígeno del licor en 6q (52°C) no es mayor que en 6p (22°C) (por el contrario, la cantidad de nitrógeno en el licor 6q es mayor que en 6p).

La cantidad de sulfuro hallada en los baños de depilado empleados es considerablemente mayor que en las experiencias anteriores (5 a 15 g/kg contra 0,5 a 2,5 g/kg), lo que es una consecuencia de que la cantidad suministrada es mayor.

En la tabla 3 se da la reseña de las cantidades de sulfuro administradas y halladas en ambas series de experiencias. La diferencia se debe en parte a la reacción con el pelo, y en parte a la oxidación con el aire por el movimiento del fulón. Además, también se libera, como se ven en la tabla una pequeña cantidad de sulfuro o iones tiol debido a la destrucción de la queratina del pelo y, (también en los depilados salvadores del pelo) por destrucción de la prequeratina de la epidermis de la piel (comparar con 2).

Se ve que la cantidad de sulfuro que se encuentra en los licores agotados es mayor en las nuevas experiencias que en las anteriores; probablemente porque solamente una cantidad máxima de sulfuro puede ser demandada. Cuando se ofrece todavía más sulfuro, no crece la demanda por oxidación correspondientemente.

Los valores de la tabla 3 deben ser considerados de

TABLA 3
BALANCE DE SULFURO PARA LOS DEPILADOS CON SULFURO

Experiencia Nº	Ofrecido en % (referido al peso salado) Na ₂ S+ NaSH		Gramos de sulfuro ofrecidos por kg. de peso salado (A)	Gramos de sulfuro en agua residual por kg de peso salado (B)	B como % de A
Experiencias descriptas en (2).					
6a	0,5		1,2	0,30	24
6b	3		7,4	1,05	14
6c	2	3***	9,2	0,45	5
6e	3		7,4	2,2	30
6f	4,5		10,1	2,6	26
6g	3		7,4	1,8	24
Experiencias descriptas en este informe.					
6n	3	1**	13	5,2	40
6o	1	3**	19	8,9	47
6p	1	5**	27	8,4	28
6q	1	5**	27	13	44
6m		3**	16	7,5	46
Depilados libres de sulfuro			0	0,01-0,18	—

* 60 %

** 95 %

*** 25 %

magnitud relativa; la influencia mecánica sobre los licores durante el depilado y con ello también el grado de oxidación del sulfuro, dependen naturalmente del tamaño y grado de llenado del fulón.

El depilado NaOH-NaSH tiene dos grandes ventajas en comparación al depilado cal-sulfuro (destructor del pelo) en lo que respecta al agua residual; primero, una muy pequeña alcalinidad, y segundo, una cantidad considerablemente menor de barro. La alcalinidad a igualdad de pH es solamente la mitad de un depilado cal-sulfuro, y esta acción debe ser reconocida, evidentemente, en los efluentes totales de la producción de cueros (comparar con tabla 2). En curtiembres que emplean grandes cantidades de cal esta diferencia será aún ma-

yor. La cantidad de materia sedimentable es cero, y también la cantidad de materiales no disueltos es considerablemente menor que en los depilados cal-sulfuro.

Por el contrario, la cantidad en sustancia seca es la misma que en los depilados cal-sulfuro; pero la división en residuo al rojo y pérdida al rojo por calentamiento es otra, pues se administra una cantidad menor de álcali inorgánico y al mismo tiempo se libera una cantidad mayor de sustancia orgánica por destrucción del pelo y de la piel.

La destrucción de la sustancia piel se pone también en evidencia pues tanto la cantidad de nitrógeno en el agua residual, como asimismo la demanda de oxígeno, son considerablemente mayores que en un depilado cal sulfuro.

El agua residual del depilado con NaNO_2 está libre de sulfuros, y la alcalinidad en comparación al depilado con sulfuro es bastante menor. También la alcalinidad del agua residual total es comparativamente menor. La cantidad de sustancia seca, especialmente de la materia no disuelta, es algo mayor que en los depilados con nitrato investigados anteriormente; esto da como consecuencia que el método aquí investigado da un depilado mejor (bueno). En general, el método es tan ventajoso como el método NaOH-NaSH , y en comparación a éste la mayor alcalinidad y la cantidad de barro está contrabalanceada por una considerablemente menor demanda de oxígeno.

Las investigaciones que aquí se comunican comprueban lo que se dijo en el trabajo anterior (2) referente a que el depilado enzimático es aquel que provoca la menor impurificación.

La técnica 4e (el método del tiempo corto de Herold) da cantidades de contaminación que no son mucho mayores que las "cantidades del punto cero" formuladas en (2).

Aún cuando a dicha contaminación se le suma la contaminación del post-encalado que se realiza para lograr un cuero de buena calidad, la contaminación es aún inferior que la de cualquiera de los restantes métodos empleados.

Sin embargo hay una diferencia relativamente grande entre ambos depilados enzimáticos investigados (4e y 4d). La

alcalinidad es mucho menor que en el depilado cal-sulfuro (pero es el doble en el depilado de tiempo largo que en el de tiempo corto), y la cantidad de sustancia seca en el depilado de tiempo corto es tan grande como en el depilado cal-sulfuro, en el depilado de tiempo largo es solamente la mitad. La demanda de oxígeno es aproximadamente la mitad que la del depilado cal-sulfuro (de la misma magnitud que en investigaciones anteriores), y la cantidad de nitrógeno total es solamente el 60 % para el depilado cal-sulfuro.

En las experiencias descritas en (2) la diferencia entre el depilado enzimático con post-encalado por un lado, y el depilado cal-sulfuro por otro lado, no era tan grande como en las experiencias aquí citadas; esto es debido a que las cantidades de contaminación en los depilados cal-sulfuro más enérgicos aquí empleados, son mayores que en las técnicas cal-sulfuro anteriores. Por el contrario, en este aspecto sólo hay una pequeña diferencia entre ambos depilados enzimáticos.

Contaminación de las aguas residuales de todo el proceso

Para juzgar el grado de contaminación de un depilado es importante conocer en que proporción la contaminación del licor de depilado se destaca en el efluente total; por lo tanto, hemos investigado para seis de los métodos de depilado aquí descritos, la mezcla de los efluentes.

Los resultados se dan en la tabla 2. Como se deduce de las cantidades de agua indicadas en la tabla, solamente hemos podido recolectar los efluentes del proceso propiamente dicho. En la práctica deberían agregarse las aguas residuales de diferentes lavados (o enjuagues) provenientes de limpieza y sanitarios.

Las cantidades de contaminación de estos efluentes (las que en comparación con el agua de proceso son bastante pequeñas), son totalmente independientes del método de depilado. Una comparación entre las tablas 1 y 2 comprobaba el hecho bien conocido de que los líquidos de depilado poseen una gran parte de la contaminación en relación al volumen total. En estas experiencias, los licores de depilado son aproximadamente el 10 % de la cantidad total de agua re-

sidual del proceso. La cantidad de sustancia seca de los licores de depilación es 15 a 20 % de la cantidad total, la cantidad de pérdida al rojo (sustancia orgánica) aproximadamente el 20 %, y la cantidad de sedimentable (barro) solamente un 5 % (a causa de una fuerte precipitación de barro en la mezcla de las distintas fracciones).

El valor permanganato en los licores de depilado es aproximadamente un 40 % de la cantidad total, para la demanda química de oxígeno es 50-60 %, para la demanda biológica 70-80 %, la cantidad de nitrógeno total aproximadamente el 40 % y la cantidad de nitrógeno amoniacal el 10 %.

El porcentaje de licor de depilado de la cantidad total, para la demanda biológica de oxígeno, es mayor que para el valor permanganato o la demanda química, y esto es una consecuencia de que las proteínas de los líquidos de depilado son biológicamente más fáciles de degradar que las proteínas de los procesos restantes, cuyas aguas residuales se mezclan y son degradables químicamente pero no biológicamente; las proteínas de los licores de depilado, por el mezclado con las demás aguas residuales, se curten en cierta medida, por lo tanto se hacen biológicamente menos degradables.

Las aguas residuales totales en los dos depilados con sulfuro, con pequeños y grandes agregados de sulfuro, nº 6n y 6q, tienen muy diferentes alcalinidades, y vale para todos los depilados investigados que la alcalinidad del licor por mezclado con las restantes aguas del proceso se produce aproximadamente en 100 meq/kg de peso salado.

Por una u otra razón la cantidad de sustancia seca (y la pérdida al rojo) es mucho menor para 6q que para 6n; una diferencia que en los licores de depilado no se encuentra. No hay una diferencia contrapuesta con respecto al volumen de barro.

También la demanda de oxígeno de ambos depilados no muestra gran diferencia; sin embargo la D.I.O., como era de esperar, es mayor para 6q que para 6n.

En los depilados NaOH-NaSH, las aguas residuales totales también tienen una menor alcalinidad que los depi-

lados cal-sulfuro. La cantidad de sustancia seca (especialmente la sustancia seca soluble) es mayor en el primer trabajo que en éste, pero la cantidad de barro es solamente el 30 % de la cantidad del depilado cal-sulfuro (ya que no hay cal en el depilado NaSH-NaOH). La demanda de oxígeno y la cantidad de nitrógeno total, son ligeramente mayores que en el depilado cal-sulfuro a causa del ataque del NaOH sobre la sustancia piel.

El depilado con nitrito da también una disminución de la alcalinidad y de la cantidad de barros, aún cuando no en la misma extensión que el depilado NaOH-NaSH. Sin embargo se obtiene una disminución (al igual que en el depilado con NaOH-NaSH) en lugar de un aumento de la demanda de oxígeno. Tampoco hay presencia de sulfuro en las aguas residuales del depilado con nitrito.

El depilado enzimático brinda la disminución más grande de alcalinidad. No obstante, y a pesar del necesario post-encalado, las aguas residuales totales son neutras. La cantidad de sustancia seca no es menor que en el depilado cal-sulfuro (sin embargo el método de tiempo largo da una cantidad mucho menor de materia insoluble), pero la cantidad de barro disminuye sensiblemente, sobre todo en el método del tiempo corto (lo que es un ejemplo de que las "sustancias insolubles" y la "materia sedimentable" señalan dos propiedades diferentes).

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados anteriormente descriptos confirman en algunos puntos y completan en otros, los resultados de las anteriores publicaciones (2).

Dichos resultados demuestran que la demanda de oxígeno (DBO + DIO) del agua residual total, al pasar de un depilado con sulfuro destructor del pelo a uno salvador del pelo, como por ejemplo el enzimático, se reduce aproximadamente 40 a 50 % (de 40 a 50 g/kg peso salado), o sea, se produce una disminución un poco mayor que en (2). El depilado

con nitrito, como el que aquí se menciona da una demanda de oxígeno tan baja como el enzimático. Debe suponerse que una demanda de oxígeno aún más baja no puede alcanzarse por una variación del método de depilado.

En estas investigaciones no se han hecho determinaciones de toxicidad. Como la cantidad de sulfuro utilizada en este trabajo es mayor que en (2), no puede descartarse una acción tóxica del sulfuro bajo condiciones especiales.

Los purificadores biológicos pueden destruir al sulfuro en concentraciones tan altas como las mencionadas (4), y el temor a los sulfuros que los técnicos comunales poseen, a menudo es muy exagerado. Bajo tales condiciones, en las cuales los sulfuros pueden ser problema por conducción directa en una pequeña corriente de agua o por conducción de grandes porciones de aguas residuales de curtiembres (30-50 %) en un purificador biológico, es aconsejable eliminar a posteriori el sulfuro del licor residual o utilizar un depilado enzimático, pues bajo tales condiciones los nitritos también pueden actuar en forma tóxica. Los eventuales problemas de corrosión debido a los sulfuros, pueden, por el contrario, ser solucionados con un depilado con nitrito.

Los datos en la tabla 2 confirman lo dicho en (2), esto es, que la medida más efectiva para disminuir la cantidad de barro del agua residual es utilizar poco o nada de cal en el depilado. En el depilado NaOH-NaSH y en el depilado enzimático de tiempo corto, la cantidad de barro es solamente 25 a 30 % de la cantidad del depilado cal-sulfuro, y también en el depilado enzimático de tiempo largo es muy reducida, aún cuando en ambos depilados enzimáticos se agrega una determinada cantidad de cal para el post-encañado.

En contraposición a nuestras anteriores comprobaciones (2), parece posible en los depilados enzimáticos aquí utilizados, reducir la alcalinidad a cero. Sin embargo, el límite inferior dado en (2) es de 0,1 meq. por kg de peso salado, lo que es tan bajo que ya no tiene significación práctica. Empleando un depilado nitrito o un depilado NaOH-NaSH, la alcalinidad se puede reducir considerablemente (y al mismo tiempo los eventuales gastos de neu-

neutralización). Por conducción de las aguas residuales a un purificador biológico, en proporciones de hasta el 25 %, no será normalmente necesario una neutralización previa en el mismo depilado cal-sulfuro común. Una eventual purificación química en la curtiembre, por el contrario, incluye una neutralización.

Empleando un depilado nitrito libre de sulfuro y destructor del pelo, se elimina el problema del sulfuro (y con ello eventuales problemas de corrosión), se disminuye la alcalinidad en 30 a 40 % y da una leve disminución de la cantidad de barros y de la demanda de oxígeno, con lo que puede disminuir el costo de una depuración en depuradores públicos o propios de la curtiembre. Para una purificación química en la curtiembre será ventajoso el depilado NaOH-NaSH porque hace posible una gran disminución de la alcalinidad y de la cantidad de barros, y por lo tanto de los costos.

Si utilizamos un depilado enzimático, libre de sulfuro, salvador del pelo, se elimina total o parcialmente el problema de sulfuros, la toxicidad y la alcalinidad disminuyen considerablemente al igual que la demanda de oxígeno y la cantidad de barros. Es poco probable fabricar un cuero aceptable para capellada con métodos de encalado en los que aparezcan impurezas menores que en un depilado enzimático con post-encalado.

Las experiencias aquí descriptas demuestran que es posible una mayor disminución de las impurezas (sobre todo en el depilado enzimático) que las aceptadas en (2). Todavía sigue valiendo que: "en general, los métodos de depilado practicables no pueden hacer superflua una purificación especial del agua residual".

BIBLIOGRAFIA

1. Larsson, A. y Frendrup, W. - Influencia de los métodos de depilado sobre la calidad del cuero. *Das Leder*, 21, 261-268 (1970). *Cuoio Pelli Mat. Conc.* 17, 31-48 (1971).

2. Frendrup, W. y Larsson, A. - La influencia de los métodos de depilado sobre la calidad de las aguas residuales. *Das Leder*, 21, 81-90 (1970).
3. Herfeld, H. y Schubert, B. - Investigaciones sobre el depilado enzimático. *Leder und Häutemark (Gerbereiwiss. u. Praxis)*, 21, 230-246 (1969).
4. Frendrup, W.- Algunos aspectos de las posibilidades para un tratamiento biológico de los efluentes de curtiembre, Congreso Internacional de Efluentes Industriales, Estocolmo, 6/11 1970.