

Tratamiento y reutilización del baño residual de apelmbrado en industrias de curtidos

JOSÉ A. MENDOZA ROCA; JOSÉ M. GOZÁLVEZ ZAFRILLA; J. LORA GARCÍA (*)

RESUMEN Las industrias del curtido consumen grandes cantidades de agua debido a los procesos realizados desde la entrada de la materia prima hasta la salida del producto acabado. El consumo de aguas en estas industrias puede llegar a ser hasta de 25 L/kg de piel bruta.

Por otra parte, el agua residual de algunos procesos es muy contaminante debido a su DBO (causada por aquellas partes de la piel no aptas para curtir) y a los productos químicos que se añaden a los baños. De esta forma, las corrientes residuales de los diferentes procesos contienen contaminantes que han de ser eliminados antes de su vertido.

El baño residual más contaminante es el de apelmbrado. Los objetivos principales de este proceso son la eliminación del pelo y de la epidermis de la piel. Este efluente presenta una alta DBO y altas concentraciones de cal y de sulfuros, que son los productos químicos adicionados al baño.

Se han realizado numerosos ensayos de laboratorio para evaluar la posibilidad de reutilización de este baño. Para ello se han de separar previamente las proteínas, lo que es posible utilizando membranas de ultrafiltración.

Estas membranas son capaces de separar las proteínas del baño residual ya que éstas no pueden atravesar la membrana debido a su tamaño. De esta forma, la corriente que pasa a través de la membrana presenta una composición similar a la del baño de operación y puede ser reutilizada en el proceso. Por consiguiente, se conseguirá un importante ahorro tanto en agua como en productos químicos.

Se han realizados numerosos ensayos con membranas de diferentes umbrales de retención ("cut-offs") y materiales. Estos ensayos consistían en caracterizar el comportamiento de la membrana con agua destilada, ultrafiltrar el agua residual de apelmbrado y, por último, lavar la membrana para la recuperación del flux inicial al agua.

TREATMENT AND REUTILIZATION OF THE LIME'S WASTE BATH IN TANNING INDUSTRIES

ABSTRACT *Tanning industries spend huge amounts of water due to the processes taking place since the raw mater incomes till the finished product goes out. The consume of these industries can reach 25 l/kg of raw fur.*

Nevertheless, waste water coming from some proceses is very contaminant due to its BOD (caused by those parts of the fur not suitable for tanning) and the chemicals added to the baths. So, residual streams from different processes contain contaminants that have to be removed before its dumping.

The most contaminant residual bath is that from liming. The principal aims of this process is the removing of hair and the outer skin (epidermis). This effluent shows a high BOD and sulphur and lime content, that are the chemicals added to the bath.

Many jar-tests have been made to evaluate the possibility of reutilizing this bath. Proteins have to be separated first, this can be made using ultrafiltration membranes.

This membranes are able to separate proteins from the waste bath because they cannot come through the membrane due to its size. This way, the stream coming through the membrane shows a composition similar to that of the operating bath and can be reutilized in the process. So, an important saving in water and chemicals will be achieved.

Numerous tests with different cut-off and materials membranes have been made. This tests consisted in watching the membrane behaviour with distilled water, ultrafiltrating the liming waste water and, at last, cleaning the membrane to get the initial flux back to the water.

Palabras clave: Curtido; Piel; DBO; Cal; Sulfuros; Ultrafiltración; Proteínas.

1. INTRODUCCIÓN

Las tecnologías de membrana son procesos aptos para la separación de contaminantes de aguas residuales. Estas tecnologías se clasifican según la fuerza impulsora responsable de la separación. Esta fuerza puede ser una de las siguientes: la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana (ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración y microfiltración), la

diferencia de potencial eléctrico (electrodialisis) o la diferencia de concentración (diálisis). Este artículo se centra en los procesos gobernados por la diferencia de presión.

La diferencia entre la filtración convencional y la filtración por membranas es la dirección de la alimentación. En la primera técnica la alimentación se dirige perpendicularmente al filtro, mientras que en la segunda, la alimentación es tangencial a la superficie de la membrana. (Figura 1)

A la corriente que atraviesa la membrana se le denomina permeado, mientras que a la parte de la alimentación que no la atraviesa se le denomina concentrado. Debido a la alta velocidad tangencial de trabajo, las partículas separadas selectiva-

(*) Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA.

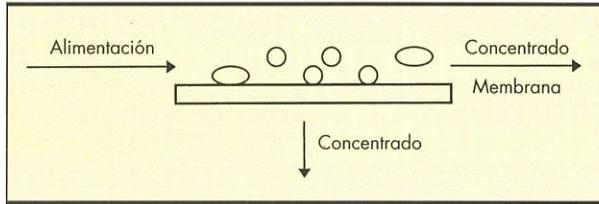


FIGURA 1. Filtración tangencial

mente son eliminadas de la superficie de la membrana en la corriente de concentrado.

La diferencia entre los diversos procesos gobernados por la diferencia de presión es el tamaño de partícula que separan.

Mediante membranas de ósmosis inversa se consigue la separación de las partículas más pequeñas. Esta técnica se utiliza para sustancias con pesos moleculares menores de 100 Daltons. Esta es la razón por la cual la principal aplicación de la ósmosis inversa es la desalación de aguas.

La nanofiltración separa sustancias con pesos moleculares entre 100 y 1000 Daltons (por ejemplo algunos tipos de colorantes y sales multivalentes).

La ultrafiltración elimina sustancias con pesos moleculares comprendidos entre 1000 y 300000 Daltons (este rango varía según autor), y por último, la microfiltración separa partículas de un tamaño del orden de micras.

La técnica más utilizada en el campo del tratamiento de aguas residuales es, sin duda alguna, la ultrafiltración. En los últimos años, debido a una legislación ambiental más estricta, se ha tendido al tratamiento por separado de efluentes de procesos industriales en lugar del tratamiento conjunto de todas las aguas residuales de una industria. Las membranas de ultrafiltración han encontrado en este campo su mayor aplicación, debido a que la ultrafiltración posibilita a menudo la reutilización del agua empleada en el proceso. De esta forma se consigue un mayor ahorro y un menor impacto medioambiental.

La ultrafiltración se ha aplicado ya con resultados muy positivos a algunas industrias, tales como la del automóvil, la textil, etc. En este artículo se discute la aplicación de esta técnica al baño residual más contaminante en una industria de curtidos, que es el de apelmbrado.

Debido a sus características, la industria de curtidos no se ha desarrollado tanto desde un punto de vista tecnológico si comparamos con otras industrias. La principal razón es la dificultad en la automatización de sus procesos.

Además, esta industria presenta un grave problema de contaminación de aguas, ya que se requiere gran cantidad de agua para la mayoría de sus procesos, la cual pasará a ser tras su utilización en los baños, agua residual. En este tipo de industrias se generan entre 15 y 25 litros de agua residual por kilogramo de piel bruta.

Las etapas que se llevan a cabo en una tenería son las siguientes:

- Recepción de las pieles y almacenamiento. Normalmente la piel bruta llega salada para evitar su degradación.
- Operaciones de ribera. Esta etapa incluye el remojo para eliminar la sal de conservación y el apelmbrado, en el cual se elimina de la piel tanto pelo como epidermis.
- Etapa de preparación a la curtición y curtición propiamente dicha.
- Tintura y engrase.
- Acabado.

El proceso de apelmbrado se lleva a cabo en un bombo en el cual se introducen las pieles junto con una disolución que con-

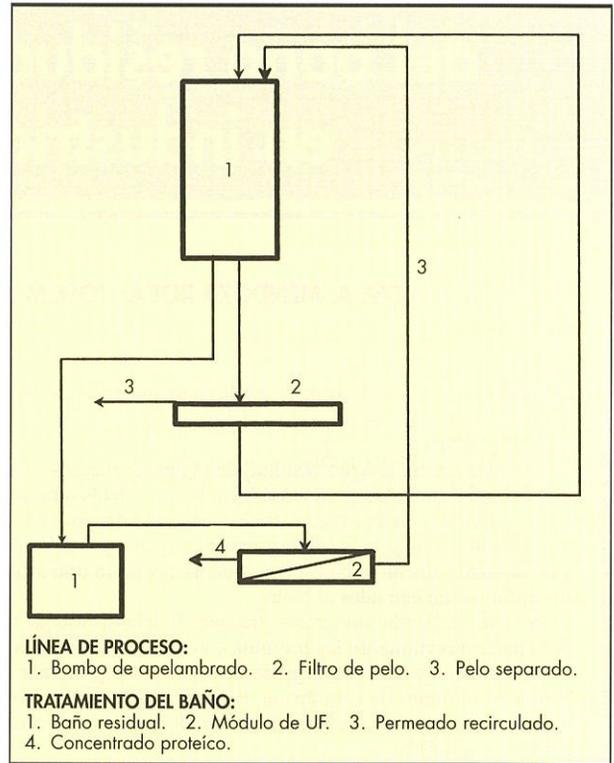


FIGURA 2. Esquema del proceso.

tiene cal, sulfuros y mercaptanos [1], los cuales se necesitan para producir los siguientes efectos:

- Aflojamiento del pelo.
- Hinchamiento y aflojamiento de la estructura fibrosa de la piel.
- Eliminación de proteínas solubles.
- Degradación del colágeno.
- Saponificación parcial de las grasas de la piel.

Durante el proceso de apelmbrado se retira cada cierto tiempo la disolución del bombo, conduciéndola a un filtro. El propósito de esta filtración es la separación del pelo antes de su solubilización en el baño. Si se suprimiera esta operación, la carga contaminante del baño residual sería aún mucho mayor.

El pH del baño residual es aproximadamente de 12 y contiene altas concentraciones de proteínas, sulfuros y cal. Además, este baño contribuye en aproximadamente un 70% de la DBO total de la industria. Por otro lado, la presencia de sulfuros es muy peligrosa porque al mezclar estas aguas básicas con aguas ácidas procedentes de la etapa de curtición se desprende SH_2 .

Se propuso, pues, un tratamiento del baño residual de apelmbrado para la solución de estos problemas, consistente en una ultrafiltración del mismo, con vistas a obtener:

- Un **concentrado** proteico, que se puede utilizar en alimentación animal tras su desulfuración.
- Un **permeado** con alta concentración de sulfuros y cal, ya que debido a su tamaño molecular pasan a través de la membrana. Este permeado puede ser recirculado al bombo de apelmbrado, ahorrando tanto agua como productos químicos.

La figura 2 representa el esquema del proceso propuesto.

Drioli (1980) llevó a cabo los primeros ensayos para conseguir la recirculación del baño residual de apelmadrado. Trabajó con membranas con "cut-offs" de 18000 y 50000 Daltons, observando altas retenciones de proteínas con ambas membranas (>85%). Los aminoácidos que se recirculaban al bombo con el permeado causaban un efecto positivo en el proceso de apelmadrado. [2]

En los últimos años se han desarrollado membranas de diferentes materiales. En nuestro laboratorio se realizaron ensayos tanto con nuevas membranas orgánicas como con membranas inorgánicas. Nuestro propósito era la selección de la mejor membrana (aquella que ofreciera los mayores fluxes y retenciones).

2. EQUIPO

La figura 3 muestra la instalación que se utilizó para realizar los ensayos con membranas orgánicas.

El agua residual se almacenaba en un depósito y se bombeaba mediante una bomba peristáltica a un módulo de ultrafiltración de membranas planas (MINITAN-S-MILLIPORE)

El flujo de alimentación se uniformizaba previamente a su medida en un rotámetro. Una válvula colocada en la tubería de salida de concentrado permitía mantener una presión constante de 2 bar.

Respecto a la instalación usada en las experiencias con las membranas inorgánicas, merece la pena destacar que básicamente presenta el mismo esquema, pero en este caso se utilizó un módulo CARBOSEP-20 para membranas tubulares inorgánicas. Esta instalación permitía trabajar a velocidades tangenciales más altas (1.5-2 m/s), para lo cual se requería un equipo más grande.

3. ENSAYOS

Para alcanzar los objetivos mencionados anteriormente, se realizaron gran cantidad de ensayos con diferentes membranas, en concreto, con membranas orgánicas planas IRIS de Techsep de diferentes materiales y "cut-offs" y con membranas inorgánicas tubulares CARBOSEP de diferentes "cut-offs".

Los ensayos se realizaron siguiendo los pasos que a continuación se enumeran:

1. Ensayo de la membrana con agua destilada para determinar el flux al agua de la membrana.
2. Ultrafiltración del agua residual de apelmadrado. El agua residual se filtraba previamente para evitar un rápido ensuciamiento de la membrana. Estos ensayos tenían una duración de 6 horas en el caso de membranas orgánicas y de 4 ho-

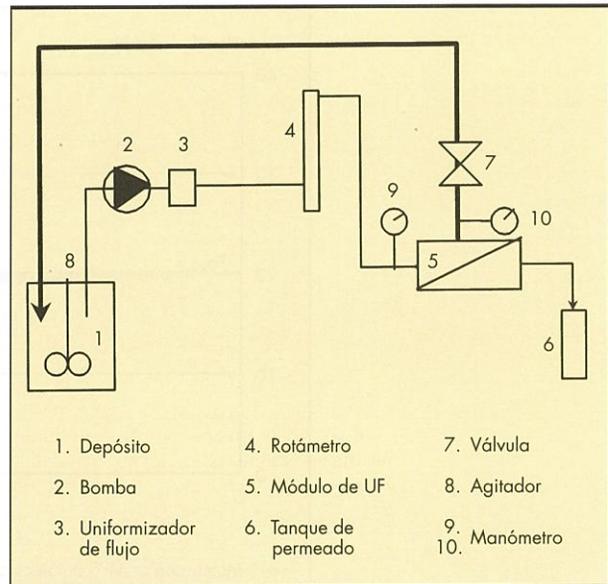


FIGURA 3. Esquema de la planta de laboratorio para el ensayo de membranas orgánicas.

ras en el caso de membranas inorgánicas. Durante los ensayos se medía periódicamente el flux de permeado.

3. Limpieza de la membrana. Se ensayaron diversas disoluciones de lavado. La mayoría de ellas eran disoluciones detergentes.
4. Medida del flujo al agua destilada.
5. Análisis del permeado.

El parámetro utilizado para expresar el índice de rechazo de las proteínas fue la DQO. Sin duda era este parámetro el más adecuado. El análisis de proteínas era mucho más complejo y mostraba diversas interferencias debidas a la composición de la disolución a tratar. De la misma forma, la determinación de la DBO₅ era muy difícil, puesto que era necesario neutralizar la muestra, inocular una siembra de microorganismos y eliminar sulfuros ya que éstos inhiben el consumo de O₂.

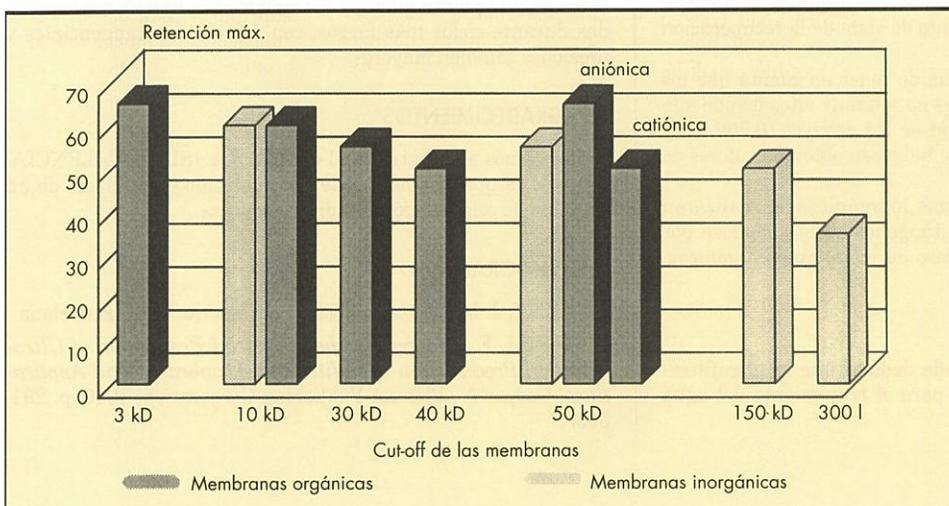


FIGURA 4. Retención de las membranas ensayadas.

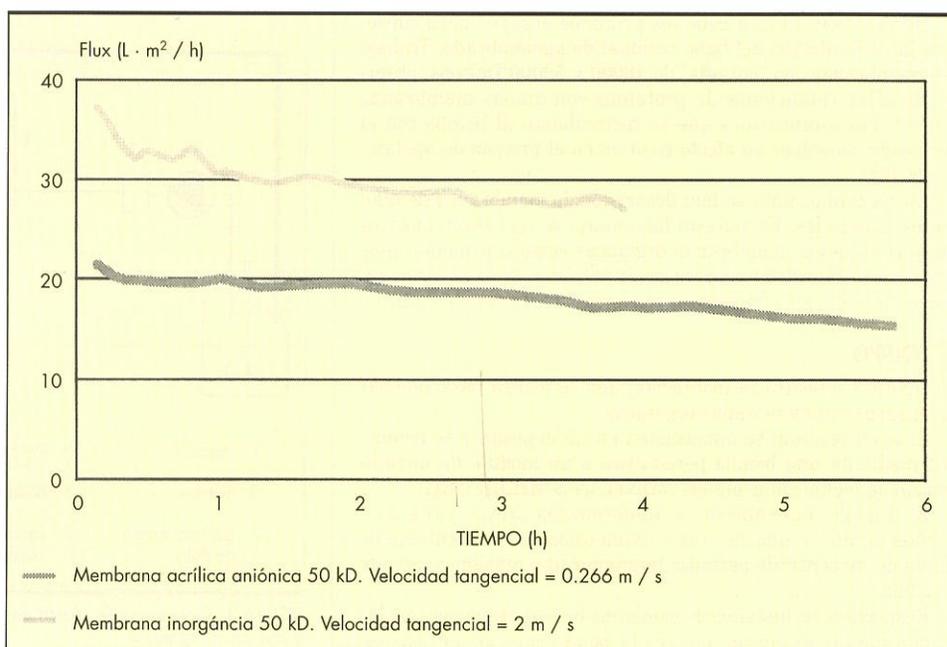


FIGURA 5. Fluxes de las mejores membranas.

La DQO también presenta, a pesar de todo, ciertos inconvenientes, ya que, además de las proteínas, los sulfuros eran oxidados por el dicromato potásico empleado en los análisis. Por esta razón, a pesar de obtener un rechazo de más del 90% de proteínas, la DQO de los permeados era aún alta.

Además de análisis de DQO, se realizaron también determinaciones de alcalinidad, pH y concentración de sulfuros en muestras de alimento, permeado y concentrado.

4. RESULTADOS

Los índices de rechazo obtenidos se muestran en la figura 4. Las membranas orgánicas ensayadas ofrecieron altas retenciones en todo el rango de "cut-offs" ensayado, sobresaliendo a este respecto los resultados obtenidos con la membrana de 3 kD de polisulfona y la aniónica de 50 kD de copolímero de poliacrilonitrilo.

Si consideramos el índice de rechazo de las membranas inorgánicas, se puede destacar que la membrana de 150 kD ofrece un rechazo significativamente menor comparado con las membranas de menor cut-off.

En relación al ensuciamiento, se observó que la membrana aniónica de 50 kD era desde el punto de vista de la recuperación del flux la óptima.

En los resultados de flux, se ha de tener en cuenta que los fluxes de las membranas orgánicas no son muy altos debido a la baja velocidad tangencial utilizada en los ensayos (0.266 m/s). Con mayor velocidad tangencial se hubieran obtenido valores de flux significativamente mayores.

Los ensayos con las membranas inorgánicas se realizaron empleando una mayor velocidad tangencial, obteniéndose por tanto mayores fluxes que en el caso de membranas orgánicas. (Figura 5)

5. CONCLUSIONES

De los ensayos realizados se puede deducir que la ultrafiltración es una tecnología adecuada para el tratamiento del agua residual de apelmbrado.

La membrana que nos ofrece los mejores resultados tanto en retención como en flux y, además, un menor ensuciamiento es la membrana orgánica de 50 kD negativamente cargada, aunque el valor de flux no pueda ser directamente comparado con el de las membranas inorgánicas, debido a la gran diferencia en las velocidades tangenciales empleadas en los ensayos. Los excelentes resultados obtenidos con esta membrana se explican debido a que las proteínas, al pH de la disolución, se encuentran cargadas negativamente, y, por consiguiente, se establece una repulsión eléctrica entre la membrana y las proteínas.

Si se considera un caudal de 40 m³/día de agua residual de apelmbrado a tratar (típico para una industria de curtidos que trata 25 Tm/d de piel bruta), suponiendo únicamente que hay una concentración del orden de 4 veces de las proteínas tras el proceso de ultrafiltración con recirculación del rechazo, se obtendrían diariamente 30m³ de permeado. Este permeado se puede recircular al baño con el consiguiente ahorro de agua y productos químicos.

De cualquier forma, estos resultados tienen que ser contrastados en una planta piloto, y las membranas han de ser ensayadas durante ciclos más largos, con velocidades tangenciales y presiones también mayores.

6. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Industrias del Curtido S.A. (SILLA-VALENCIA-SPAIN), ya que los ensayos se han realizado en el marco de un proyecto de colaboración con dicha empresa.

7. BIBLIOGRAFÍA

- ADZET, J. M., *Química Técnica de Tenerife*. 1985. Barcelona
- DRIOLI, E., *Progress in the Industrial Realisation of Ultrafiltration Processes*, in *Ultrafiltration Membranes and Applications*. Cooper A., Plenum Publishing Corporation, 1980, p. 291-303.