

REVISIÓN DEL PROCESO DE OSMOSIS INVERSA APLICADO A LA DESCONTAMINACIÓN DE UN LÍQUIDO RESIDUAL DE CURTIDO

Hintermeyer, Blanca H. ; Tavani, Eduardo L.^{1, 2}

¹ Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de San Luis, 25 de Mayo 384, (D5730EKQ) Villa Mercedes, San Luis, Argentina. E-mail: bhinter@fices.unsl.edu.ar

² Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CONICET, Camino Centenario y 506, C.C. 49, (B1897ZCA) M.B. Gonnet, Argentina. E-mail: etavani@netverk.com.ar

Palabras claves: difusión, convección, membrana semipermeable, osmosis inversa, líquido residual de curtido

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron aspectos relevantes del proceso de ósmosis inversa cuando es utilizado para reducir el contenido de sustancias nocivas disueltas en un líquido residual de curtido. La muestra provino de una curtiembre que trabaja con sulfato de cromo(III) 33% básico y el enmascarante ácido fórmico. Inicialmente se separaron materiales proteínicos y grasas por medio de tamizado seguido de ultrafiltración. La composición química después de reducirse la mencionada carga orgánica fue: 0,99 g L⁻¹ de cromo(III); 12,51 g L⁻¹ de sodio; 11,53 g L⁻¹ de sulfato; 11,20 g L⁻¹ de cloruro; 0,26 g L⁻¹ de materiales proteínicos; 0,18 g L⁻¹ de grasas y pH 3,63. Volúmenes de 24 L del efluente pretratado fueron descontaminados mediante ósmosis inversa, finalizándose cada ciclo luego de producir 18 L de permeado. La capacidad del equipo empleado fue determinada en términos de los porcentajes factor de conversión y paso aparente de sales. Se comprobó que bajo nuestras condiciones experimentales el ensuciamiento de la membrana semipermeable ocurría muy rápido y que la remoción del cromo(III) fue cuasi cuantitativa. Los otros componentes inorgánicos mayoritarios también fueron separados, pero con menor eficiencia: sulfato > sodio > cloruro. Finalmente, se estableció que el tiempo es una variable operativa capaz de potenciar el transporte por difusión de aquellas especies cuyo gradiente de concentración más ha aumentado, principalmente cromo(III) y en menor proporción sulfato.

INTRODUCCIÓN

La reutilización de sustancias disueltas en desechos líquidos es una metodología que contribuye a minimizar el impacto ambiental provocado por el sector industrial. El posible empleo de este criterio en la manufactura del cuero ha sido objeto de investigaciones muy variadas, habiéndose demostrado que la tecnología de membrana es muy eficaz para tal propósito [1-5]. En un trabajo reciente se valoró el rendimiento de ósmosis inversa para extraer el cromo(III) del líquido residual de curtido y concretar su posterior reciclado [1]. Sin embargo, una cuestión repetida en numerosas referencias consultadas fue la casi ausencia de modelos que permitan interpretar los resultados obtenidos por esta ruta.

El flujo (velocidad) de soluto i J_i (kg h⁻¹) a través de una membrana semipermeable puede ser explicado mediante los modelos formulados, entre otros, por Lakshminarayanaiah (1965) y por Kimura-Sourirajan (1967). Para su cuantificación se usa en el primero de los casos la expresión matemática extendida de Nernst-Planck, asumiendo que el transporte de masa se produce mediante los mecanismos combinados de difusión y convección (ecuación (1)) [6-7]. Con relación al segundo, fue propuesto que el fenómeno es exclusivamente por difusión y responde a la ley de Fick (ecuación (2)) [8].

$$J_i = - D_i A \frac{\Delta C_i}{\Delta x} + M J_{pa Cai} = P_i \Delta C_i + M J_{pa Cai} \quad (1)$$

$$J_i = - D_i A \frac{\Delta C_i}{\Delta x} = P_i \Delta C_i \quad (2)$$

donde: D_i ($\text{dm}^2 \text{ h}^{-1}$) es el coeficiente de difusión de la especie i ; A (dm^2) es la superficie de la membrana; $\Delta C_i/\Delta x$ ($\text{g L}^{-1}/\text{dm}$) es el gradiente de concentración de i ; M es el coeficiente de acoplamiento adimensional (un valor aproximado utilizado para la mayoría de los cálculos es 0,005 [7]); J_{pa} (L h^{-1}) es el flujo del solvente permeado y c_{ai} (g L^{-1}) es la concentración de i en la alimentación/rechazo [7, 9]. El signo negativo indica que la transferencia de materia acontece desde la zona de mayor contenido hacia otra más diluida. Una estrategia para facilitar la resolución numérica es reagrupar algunos parámetros en un nuevo término llamado permeabilidad, $P_i = - D_i A/\Delta x$. El análisis de las citadas ecuaciones fue realizado con el objetivo de establecer cual es más conveniente para describir el comportamiento del sistema.

EXPERIMENTAL

El líquido residual de curtido fue colectado de un proceso fabril típico practicado con sulfato de cromo(III) 33% básico y el agente complejante ácido fórmico. La eliminación de materiales proteínicos y grasas se hizo en un primer paso por tamizado con tres mallas metálicas: N° 20 (840 p,m), N° 200 (74 p,m) y N° 325 (45 p,m). Posteriormente se procedió a separar las partículas más pequeñas mediante ultrafiltración con el dispositivo Pellicon Casette y $A_p = 1,5 \text{ atm}$, usándose una membrana de polisulfona PTHK00005 de peso molecular nominal límite 100.000. En la Tabla 1 se indica la composición química de la muestra así preparada.

Para ejecutar los ensayos de ósmosis inversa se usó el módulo Osmo-Econopure 19E-HR500, equipado con tres membranas semipermeables de poliamida de arrollamiento en espiral Osmo-192 HR dispuestas en serie, y un área activa total de 150 dm^2 . Las variables operativas fueron: alimentación de 24 L del efluente líquido, 15 atm de presión transmembrana y temperatura ambiente de $25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. El tratamiento fue finalizado, arbitrariamente, después de obtener 10 alícuotas de 1,8 L de permeado ($E 1,8 + \dots + 1,8 = 18 \text{ L}$) y 6 L de concentrado. Al concluir cada etapa fueron tomados 0,075 L de ambas fases para determinar sus contenidos de cromo(III), sulfato, sodio y cloruro. Se destaca que las experiencias duplicadas tuvieron una reproducibilidad muy aceptable ($\pm 4\%$).

Los análisis químicos se llevaron a cabo por volumetría, gravimetría y absorción/emisión atómica con un instrumento Jarell Ash [10]. El nitrógeno orgánico se evaluó por el método de Kjeldahl (NOK) y la cantidad de proteínas fue estimada multiplicando NOK por el factor de proporcionalidad 5,51. La valoración de las grasas se efectuó mediante extracción con diclorometano y evaporación del solvente a $40\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta alcanzar un peso constante [11]. El pH fue medido con un pH-metro Radiometer PHM201 y electrodo combinado pHC3005. Por último, los datos experimentales fueron graficados con el programa OriginPro 8.

Tabla 1. Análisis químico del líquido residual de curtido, parcialmente desprovisto de materiales proteínicos y grasas

Componente	cromo(III)	sodio	sulfato	cloruro	proteínas	grasas	pH
g L^{-1}	0,99	12,51	11,53	11,20	0,26	0,18	3,63

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Remoción de materiales proteínicos y grasas

Las proteínas forman una capa de moléculas rechazadas sobre la superficie de la membrana, hecho que en la práctica es como haber agregado una resistencia al transporte de masa [12]. El contenido inicial de materiales proteínicos fue $1,69 \text{ g L}^{-1}$, habiéndose

removido por tamizado"ultrafiltración cerca del 90% p/p. De este modo sencillo fue minimizado su efecto perjudicial.

En cuanto a las grasas, si están secas son muy difíciles de quitar hasta con ataques químicos enérgicos debido a su carácter hidrófobo. Por tal motivo, los referidos componentes también deben ser separados antes de comenzar ósmosis inversa, de 1,41 g L⁻¹ se redujo a 0,18 g L⁻¹. Ambos constituyentes de naturaleza orgánica son liberados del colágeno durante el curtido.

Remoción de cromo(III), sulfato, sodio y cloruro

La capacidad de una membrana para desalar el líquido residual de curtido puede ser definida en términos de los porcentajes "factor de conversión" (F_c) y "paso de sales" (Ps_i)

$$F_c = \frac{V_p}{V_a} 100 \quad (3)$$

$$Ps_i = \frac{C_{pi}}{C_{ai}} 100 \quad (4)$$

donde: V_p (L) es el volumen de permeado, V_a es el volumen a descontaminar (24 L) y c_{pi} (g L⁻¹) es la concentración de la especie i en el permeado. A partir de c_{ai} son calculados parámetros conocidos con el nombre de "aparentes" [9]. Para obtener resultados más exactos se debe precisar la concentración sobre el lado de la membrana en que se ejerce presión.

El factor de conversión en función del tiempo evidencia un marcado descenso de su rendimiento, desde la cuarta etapa en adelante (Figura 1). La línea de trazo discontinuo ilustra el apartamiento observado con relación al desempeño ideal. Una explicación considerada factible fue suponer que se produjo el ensuciamiento prematuro de la membrana. A fin de verificar dicha hipótesis se reemplazó la fase rechazada por agua destilada sin realizar otras modificaciones del sistema. El flujo medido luego de este cambio fue ~0,4 veces el inicial (52,9 L h⁻¹).

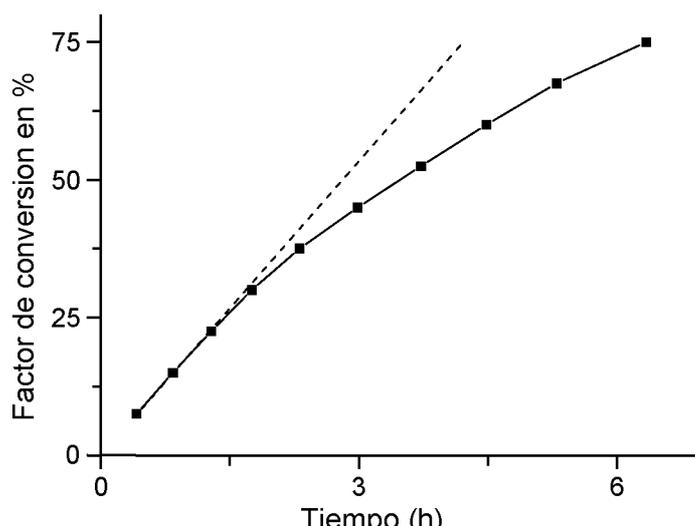


Figura 1. Porcentaje del factor de conversión versus tiempo

Con el propósito de recuperar la productividad perdida, se practicó una limpieza química agregando en forma sucesiva soluciones de: ácido fosfórico (pH = 2,0-2,5), hidróxido de sodio (pH = 11,0 - 11,5) y lauril sulfato de sodio (0,1% p/p). Las respectivas preparaciones fueron hechas con agua destilada libre de solutos. Cabe acotar que el inconveniente

señalado se evita duplicando la presión transmembrana aplicada (30-35 atm), condición operativa equivalente a la utilizada para eliminar sales del agua de mar.

La Figura 2 muestra el porcentaje del paso aparente de cromo(III) en función del volumen de permeado, resultando una cantidad muy baja para la última etapa: 0,19%. Los otros iones tuvieron aumentos considerables desde 8,0% para la alícuota final de sulfato (Figura 3), seguido de sodio con 33,7%-alícuota 10 (Figura 4) y cloruro con 80,1%-alícuota 10 (Figura 5). En cuanto a la forma de las curvas, si bien su ponderación abarca rangos de Psi muy diferentes, se trata de un aspecto no reportado en los modelos matemáticos más habituales.

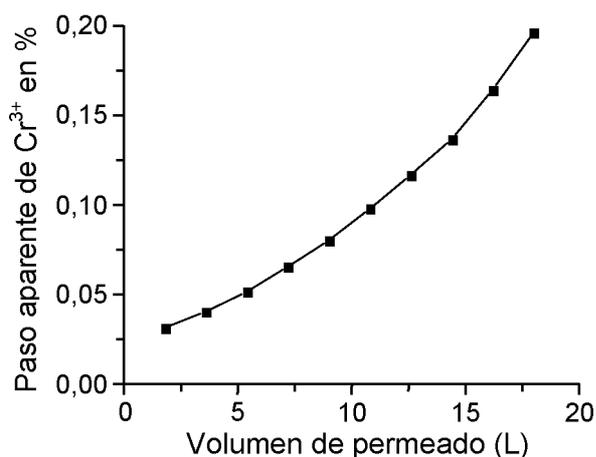


Figura 2. Paso aparente de cromo(III) en función del volumen de permeado

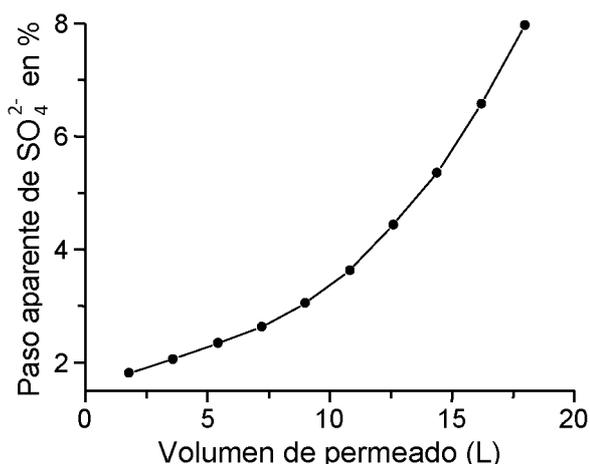


Figura 3. Paso aparente de sulfato en función del volumen de permeado

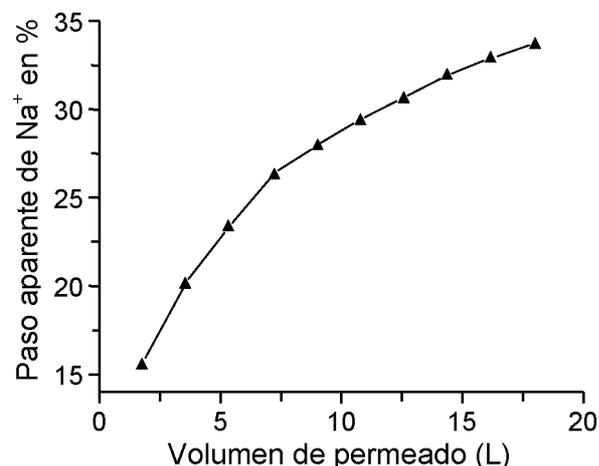


Figura 4. Paso aparente de sodio en función del volumen de permeado

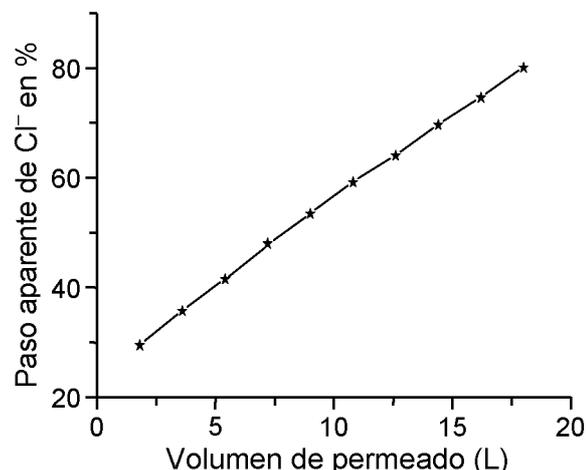


Figura 5. Paso aparente de cloruro en función del volumen de permeado

Aquellas sustancias cuyas retenciones fueron muy altas -cromo y en menor cantidad sulfato- exhibieron una representación gráfica con curvatura simétrica al eje "y". Desde el punto de vista práctico, ocurren aumentos continuos del gradiente de concentración que provocan una difusión proporcionalmente cada vez mayor. En la Tabla 2 se puede apreciar el cambio de Ac para las etapas 1 y 10 de las cuatro especies estudiadas. Cuando el pasaje del catión/anión es significativo, resulta una fuerza impulsora que se incrementa lentamente. Dicho comportamiento se observó sólo para el sodio y la concavidad del dibujo apunta hacia abajo. El gradiente de concentración del cloruro, a diferencia de los tres iones anteriores,

disminuyó notablemente a medida que se completaba la remoción. El aspecto visual de la curva fue semejante a una recta y esto indujo a pensar que el cociente cp/ca creció -sin causa justificada- en forma constante durante el tratamiento. Es evidente que todavía falta identificar alguna otra variable del proceso.

Tabla 2. Gradientes de concentración de cromo(III), sulfato, sodio y cloruro para las etapas primera y última de la descontaminación efectuada mediante ósmosis inversa

Componente	Ac_j etapa 1 (g L ⁻¹)	Ac_j etapa 10 (g L ⁻¹)
cromo(III)	0,96	2,09
sulfato	10,86	21,13
sodio	9,87	12,94
cloruro	7,26	2,57

La comparación de los J_j calculados a partir de las mediciones llevadas a cabo y de los respectivos valores teóricos del segundo término de la ecuación (1) permite examinar, en principio, si algún soluto fue arrastrado por el agua. En la Tabla 3 se muestran los resultados que fueron obtenidos con $M = 0,005$ [7] para las alícuotas primera y última. Si $MJ_{pa}C_{ai} > J_j$, la permeabilidad da un número negativo que carece de sentido físico. Esta situación anómala se observó únicamente en el cromo(III) y fue atribuida a que el coeficiente de acoplamiento utilizado no es el mismo para todas las sustancias disueltas [13]. Los datos aquí presentados, sin necesidad de tomar en cuenta el referido antecedente, son suficientes para probar que en los cuatro constituyentes la convección perdió importancia al aumentarse el volumen de permeado. Dicha tendencia no se condice con la diferente pendiente de las correlaciones que fueron exhibidas en planos de coordenadas rectangulares.

Luego de revisar la Figura 1 se advirtió que al disminuir el factor de conversión fueron requeridos tiempos más prolongados para coleccionar la segunda mitad de permeado (desde 9,0 hasta 18,0 L). Este cambio operativo se potencia con el crecimiento sostenido del gradiente de concentración para cromo(III) y sulfato. Por consiguiente, el paso aparente de ambas sustancias aumentó considerablemente en esa región de las curvas (Figuras 2 y 3). El caso del sodio (Figura 4) se explicaría porque disponiéndose de más tiempo para la transferencia de materia, como su Ac se incrementó muy levemente el beneficio fue limitado. Para completar la descripción, resta mencionar que la línea dibujada para el cloro (Figura 5) sugiere que los dos efectos contrapuestos (mayor t y menor Ac) se compensaron entre sí. A modo de resumen puede decirse que el modelo de difusión permitió interpretar desde un punto de vista fenomenológico los hechos más salientes de nuestras experiencias.

Tabla 3. Parámetros hidrodinámicos correspondientes al cromo(III), sulfato, sodio y cloruro para las alícuotas 1 y 10 del proceso de ósmosis inversa

Componente	Etapa 1		Etapa 10	
	J_j (g L ⁻¹)	$MJ_{pa}C_{ai}$ (g L ⁻¹)	J_j (g L ⁻¹)	$MJ_{pa}C_{ai}$ (g L ⁻¹)
cromo(III)	0,0013	0,0207	0,0071	0,0181
sulfato	0,8640	0,2389	3,1663	0,1987
sodio	7,8561	0,2523	11,4058	0,1647
cloruro	13,1654	0,2227	17,9653	0,1121

La interacción entre los cationes/aniones del efluente líquido es cuantificada con cierta asiduidad por medio de coeficientes de actividades. En esta contribución se supuso que

todos ellos son aproximadamente iguales a 1, aunque desde un punto de vista estricto la mencionada solución es sólo aproximada [9].

CONCLUSIONES

Se comprobó que la producción de permeado disminuyó considerablemente a medida que transcurría el tratamiento del líquido residual de curtido por ósmosis inversa. Este inconveniente se debió a un ensuciamiento prematuro de la membrana semipermeable.

El paso aparente de sales aumentó en función del permeado obtenido. Los porcentajes para la última alícuota colectada de 1,8 L (16,2-18,0 l) fueron: 0,19%-cromo(III), 8,0%-sulfato, 33,7%-sodio y 80,1%-cloruro.

Se estableció que al prolongarse el tiempo demandado para completar el proceso fue favorecido el transporte de cromo(III) y en menor medida de sulfato, hecho que en definitiva afectó el rendimiento con que fueron removidos ambos iones. La fuerza impulsora de dicho mecanismo se intensificó apreciablemente con el crecimiento de sus respectivos gradientes de concentración. El modelo más eficaz para describir la evolución del sistema fue el de difusión. De este modo pudo vincularse el comportamiento de cada especie durante la descontaminación del efluente líquido con las formas adoptadas por sus representaciones gráficas.

REFERENCIAS

1. B.H. Hintermeyer, R.A. Curvale, A. Pérez Padilla, E.L. Tavani. Comparative analysis on efficiency of reverse osmosis and alkaline precipitation to remove hazardous substances contained in a tanning wastewater. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 71, 79-84, 2012.
2. A. Cassano, L. Della Pietra, E. Drioli. Integrated membrane process for the recovery of chromium salts from tannery effluents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 6825-6830, 2007.
3. C. Das, P. Patel, S. De, S. DasGupta. Treatment of tanning effluent using nanofiltration followed by reverse osmosis. *Separation and Purification Technology*, 50, 291-299, 2006.
4. A. Bódalo, J.L. Gómez, E. Gómez, A.M. Hidalgo, A. Alemán. Viability study of different reverse osmosis membranes for application in the tertiary treatment of wastes from the tanning industry. *Desalination*, 180, 277-284, 2005.
5. W. Scholz, M. Lucas. Techno-economic evaluation of membrane filtration for the recovery and re-use of tanning chemicals. *Water Research*, 37, 1859-1867, 2003.
6. N. Lakshminarayanaiah. Transport phenomena in artificial membranes. *Chemical Reviews*, 65, 491-565, 1965.
7. M. Fariñas Iglesias. *Ósmosis inversa: fundamentos, tecnología y aplicaciones*. Mc Graw-Hill, Madrid, 1999.
8. S. Kimura, S. Sourirajan. Analysis of data in reverse osmosis with porous cellulose acetate membranes used. *AIChE Journal*, 13, 497-503, 1967.
9. American Water Works Association. *Tratamiento del agua por procesos de membrana*. McGraw-Hill, Madrid, 1998.
10. A.E. Greenberg, L.S. Clesceri, A.D. Eaton (Editors). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th ed., American Public Health Association, Washington D.C., 1992.
11. International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. Determination of nitrogen and hide substance (IUC 10)/ Determination of matter soluble in dichloromethane and free fatty acid content (iUc 4). *Society of Leather Technologists and Chemists*, 1996.
12. A. Pérez Padilla, E.L. Tavani. Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis. *Desalination*, 126, 219-226, 1999.
13. S.M.S. Ghu. Mass transfer of ionic species in direct and reverse osmosis processes. Tesis Ph.D., Engineering University of South Florida, October 2003.