

Tratamiento de aguas residuales municipales como fuente sostenible de agua para la industria del cuero

Monica Puccini^{1*}, Maurizia Seggiani¹, Domenico Castiello², Sandra Vitolo¹

¹ Department of Civil and Industrial Engineering, University of Pisa, Largo Lucio Lazzarino 1, 56122 Pisa, Italy.

+39 050 2217881, +39 050 2217866

² Po.Te.Co. Srl – Polo Tecnologico Conciario, Via Walter Tobagi 30, 56022 Castelfranco di Sotto, Pisa, Italy.

+39 0571/471318, +39 0571 486972

* Corresponding author: m.puccini@diccism.unipi.it (Monica Puccini)

Resumen

La industria del cuero emplea grandes cantidades de agua en las operaciones unitarias del proceso de curtición, las cuales tienen lugar en medio acuoso. Es necesario identificar estrategias para reducir al mínimo la cantidad de agua utilizada en las etapas de la fase húmeda de la fabricación del cuero con el fin de aumentar la sostenibilidad de este sector.

En el presente trabajo, se ha desarrollado un sistema integrado de membranas a escala piloto (unidad de bioreactor de membrana (MBR) acoplado a una unidad de nanofiltración (NF)) para la recuperación de aguas residuales municipales. Se evalúan tanto el diseño como el funcionamiento de la planta para cumplir con los criterios de calidad necesarios para la reutilización del agua en el proceso de curtido. De este modo, se investiga la viabilidad de utilizar aguas residuales recuperadas en las diferentes fases húmedas del proceso de curtido (ribera, curtición, recurtición, tintura y engrase) para la fabricación de pieles de ternera a escala piloto. Los resultados obtenidos muestran que la combinación de los tratamientos de MBR y de NF aplicados sobre aguas residuales municipales son adecuados para la recuperación de aguas de baja dureza, muy bajo contenido en Fe, Mn y amonio tal y como se requiere en las tenerías. Las pruebas a escala piloto han demostrado la viabilidad técnica en el uso del agua recuperada en el proceso de curtición. Las pieles wet-blue producidas con agua tratada y con agua de red blanda no muestran diferencias significativas en las propiedades físicas y sensoriales que presentan, y su calidad satisface totalmente las especificaciones requeridas. Los resultados indican que el uso de aguas residuales municipales tratadas puede considerarse como

una solución prometedora para reducir el consumo de agua subterránea.

Palabras clave: Recuperación de aguas residuales, reciclaje de agua, bioreactor de membrana, nanofiltración, industria de curtición

1. Introducción

La reutilización de aguas residuales presenta una solución prometedora para la creciente presión sobre los recursos hídricos. En muchos países mediterráneos, el agua se ha convertido en un bien público escaso, debido a la escasez de agua y el deterioro de la calidad de la misma (Angelakis et al. 1999). En la actualidad, aproximadamente un tercio de la población mundial vive en áreas con moderada a severa escasez de agua (Audrey y Takashi 2004). En este contexto, el desarrollo de soluciones eficaces que pueden reducir la explotación de los recursos hídricos para fines industriales asume aspectos de urgencia.

La industria del cuero requiere grandes cantidades de agua durante el proceso de curtido, aproximadamente entre 20 y 30 litros por kilogramo de piel en crudo (Bes-Piá et al. 2008). Se han estudiado y propuesto diversas soluciones para aumentar la sostenibilidad en este contexto, en lo que respecta a la conservación de los recursos hídricos. Además de todas las medidas y estrategias para reducir al mínimo la cantidad de agua utilizada en las etapas de ribera del proceso de producción de cuero (Raghava Rao et al. 2003), se han propuesto tratamientos específicos para las tenerías en términos de reducción del consumo de agua de red a través de la recuperación y reutilización del agua de los baños agotados

del proceso. Estos tratamientos (principalmente físicos / químicos y de membranas) se sugieren tanto para etapas específicas del proceso de curtición (Bes -Piá et al 2008; . Nazer et al 2006; Raghava Rao et al. 2003) o para tratar el efluente global de una única tenería (Fababuj -Roger et al 2007; Suthanthararajan et al 2004).

En el presente estudio, se investiga la viabilidad del uso de aguas residuales municipales recuperadas en el proceso de curtición. Se propone un sistema de membranas a escala piloto integrado, que consiste en un bioreactor de membrana (MBR) seguido de una unidad de nanofiltración (NF), el cual se aplica en el tratamiento de aguas residuales municipales. Las actividades experimentales se realizaron en la planta de MBR-NF con el fin de optimizar el rendimiento del sistema en términos de reducción de dureza, de metales pesados y reducción del contenido en amonio. Con el fin de demostrar la idoneidad del agua regenerada para su uso en el proceso de curtición, se fabricaron pieles para empeine de calzado utilizando agua tratada mediante el sistema propuesto y pieles fabricadas a partir de agua de red de baja dureza.

1. Métodos y aparatos

2.1 Planta de MBR-NF

Los efluentes de aguas residuales municipales que provienen del sedimentador primario de la planta de tratamiento a gran escala de Aquarno (EDAR) (Santa Croce sull'Arno, Toscana, Italia) se alimentan continuamente hacia la planta de MBR-NF a una velocidad media de 400 L/h. Los diagramas esquemáticos de la planta piloto de MBR y de NF se presentan en las Figuras 1 y 2, respectivamente. La planta de MBR a escala piloto lleva a cabo un tratamiento biológico de lodos activados completo en la que las aguas residuales, después de las dos etapas de desnitrificación (anóxica) y de nitrificación (aeróbica), son tratados en la unidad de MBR. La planta de MBR fue proporcionada por Kubota Corporation® (Japón) y el compartimento de membrana contiene 30m² de membranas de microfiltración de polietileno clorado de lámina plana sumergidas. Después de alcanzar las condiciones del estado estacionario, el permeado de la planta de MBR alimenta la planta piloto de NF, que está equipada con un módulo de membrana en espiral. La membrana de NF utilizada es la siguiente: DESAL-

HL4040FF de GE-Osmotics®. Los permeados de la planta de NF fueron recogidos, analizados y, a continuación; se utilizaron en los ensayos a escala piloto de reutilización de agua.

El flujo de alimentación de la unidad de MBR, el permeado de MBR y el permeado de NF fueron analizados en términos del contenido en sólidos suspendidos totales (SST), la demanda química de oxígeno (DQO), el nitrógeno amoniacal (N-NH₄), los nitratos (N-NO₃) y el nitrógeno expresado como nitrito (N-NO₂), los niveles de fósforo-fosfato (P-PO₄), cloruros y sulfatos, la dureza temporal y la permanente, y el contenido en hierro y manganeso. Todos los análisis se llevaron a cabo por parte del personal técnico del Consorcio Aquarno, utilizando los procedimientos estandarizados y los equipos de análisis adecuados.

2.2 Pruebas de reutilización de agua en el proceso de curtición

El estudio de reutilización de agua en el proceso de curtición se llevó a cabo a escala semi-industrial. La tecnología y las formulaciones químicas utilizadas representan el proceso industrial actual. Las pruebas a escala piloto se realizaron en dos bombos de acero inoxidable idénticos (1,2 m de diámetro, 0,8 m de longitud), cargados con pieles de becerro saladas frescas (12-16 kg), siguiendo el diagrama de flujo mostrado en la Figura 3. Las pieles se dividieron en dos hojas (izquierda y derecha) por el espinazo. Las pieles fueron remojadas, encaladas, desencaladas y rendidas, piqueladas y curtidas en paralelo aplicando las mismas formulaciones, productos químicos y bajo las mismas condiciones de trabajo; pero utilizando aguas subterráneas (G) (agua de red descalcificada preliminarmente) en un bombo y agua tratada (T) en el otro bombo. Posteriormente, el recurtido al cromo, tintura y engrase se llevaron a cabo usando agua subterránea en las hojas derechas; y utilizando agua tratada en las hojas izquierdas. Se utiliza este procedimiento para poder comparar las dos hojas de la piel originales (la mitad gemela) que se diferencian tan sólo por el tipo de agua utilizada en las etapas finales del proceso, poniendo en manifiesto el efecto del agua sobre la calidad de la piel acabada.

La Tabla 1 muestra las pruebas experimentales llevadas a cabo en el presente estudio mediante el método descrito anteriormente.



- ▲ Especialmente diseñado para cueros hidrofugados con altos requerimientos en el test Maeser.
- ▲ Se fija con curtientes minerales.
- ▲ Tinturas igualadas.
- ▲ Tacto agradable y excelente plenitud.



CROMOGENIA-UNITS, S.A.

Farell, 9 - 08014 Barcelona (Spain)
Tel. (34) 93 432 94 00
Fax (34) 93 422 60 14
E-mail: cromogenia@cromogenia.com
www.cromogenia.com

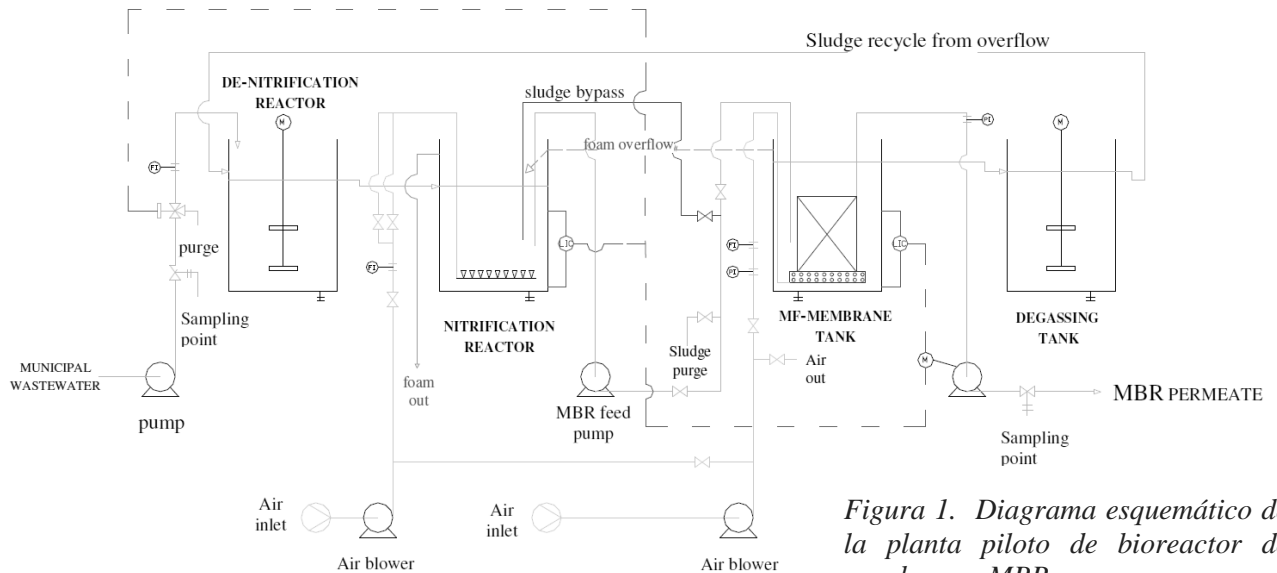


Figura 1. Diagrama esquemático de la planta piloto de bioreactor de membranas MBR

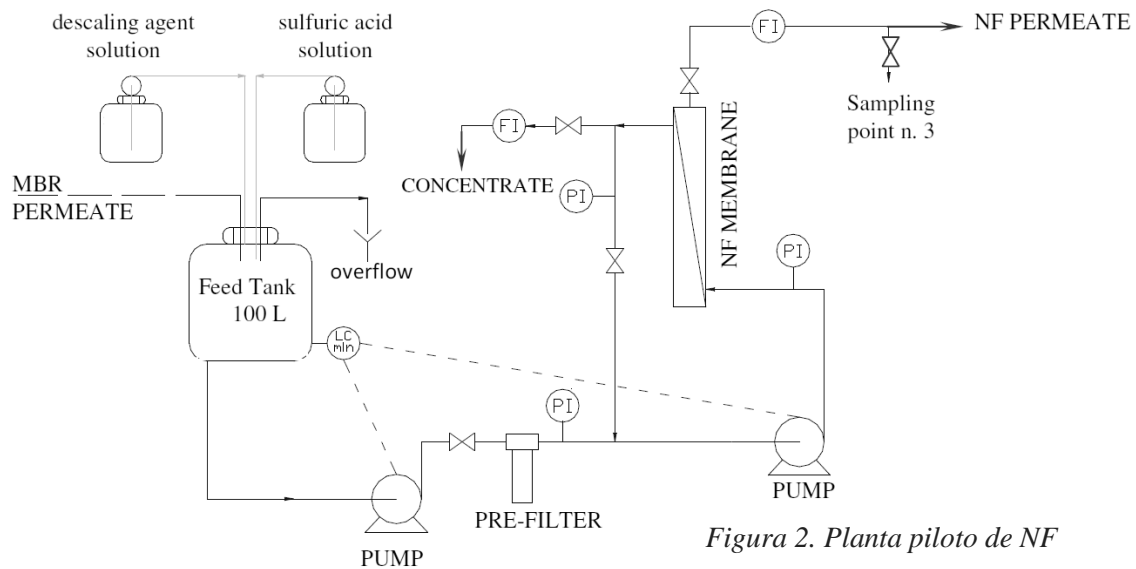


Figura 2. Planta piloto de NF

Las pieles wet-blue en crust obtenidas fueron caracterizadas física y técnicamente. Los ensayos físicos se realizaron de acuerdo a las normas italianas (UNI 10594) de piel para empeine de calzado. La elongación y la resistencia al desgarro se determinaron según la norma UNI EN ISO 3377:2, mediante un dinamómetro electrónico (Pegasil, Mod. Marte). Los resultados obtenidos corresponden a la media de tres determinaciones. La distensión y la resistencia a la rotura de flor se determinaron según el método UNI 11038, utilizando un lastómetro Pegasil Mod. EL-51E. Los resultados obtenidos corresponden a la media de tres determinaciones. Las características técnicas de las pieles fueron evaluadas por parte del personal experto de PO.TE.CO.

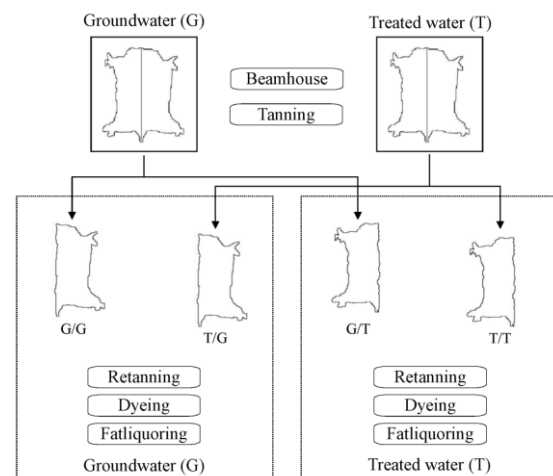


Figura 3. Diagrama de flujo de las pruebas a escala piloto

Tabla. 1. Pruebas experimentales

Prueba	Curtición	Recurtición
A	Cromo	Cromo
B	Cromo	Vegetal
C	Vegetal	Vegetal
D	Vegetal	Sintan

2. Resultados

3.1 Interpretación de los procesos MBR-NF

Tal y como se muestra en la Figura 3, el proceso de MBR por sí sólo no es capaz de cumplir con las especificaciones requeridas en las aguas en términos del contenido en DQO, amonio, dureza total y, en algunos casos, por la conductividad. Pero la combinación de los procesos de MBR-NF aplicados sobre las aguas residuales municipales es adecuada para la recuperación de agua con baja dureza (13.6 ± 5.3 °F), bajo nivel de Fe y Mn (< 0,1 mg/L) y de amonio (< 0,1 mg N/L), tal y como se requiere para su uso en el proceso de curtición. Los valores que se presentan en la Figura 4 corresponden a las medias de las distintas medidas llevadas a cabo diariamente durante 5 días a la semana para cuatro procesos experimentales, cada uno de los cuales tuvo una duración entre 35- y 40 días.

3.2. Producción de piel con agua recuperada

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas de las muestras de piel en crust finales obtenidas en los ensayos a escala piloto. Las pieles wet-blue producidas con agua recuperada y con agua de red mostraron propiedades físicas similares en términos de alargamiento a la rotura y resistencia al desgarro, distensión y resistencia a la rotura de flor, y extensión y resistencia a la rotura. Todas las muestras cumplieron con los estándares de calidad requeridos para pieles bovinas de alta calidad para empeine de calzado: resistencia al desgarro > 80N, distensión y resistencia a la rotura de flor ≥ 7 mm y > 200N, respectivamente. En la Tabla 3 se presentan los resultados de la evaluación de las propiedades técnicas de las pieles en crust obtenidas, y se determina que las propiedades técnicas son satisfactorias y comparables con las de piel en crust, satisfaciendo las especificaciones esperadas. De este modo, el uso de agua tratada en sustitución de agua de red descalcificada en todo el proceso de curtición o en algunas de sus etapas no implica una disminución en la calidad de la piel final. Además, el agua tratada tiene una dureza total media alrededor de 14°F y, por lo tanto, no necesita una descalcificación previa antes de utilizarla en el proceso de curtido. Esto implica un ahorro ya que no es necesario el consumo de agua y sal para la regeneración de las resinas de descalcificación.

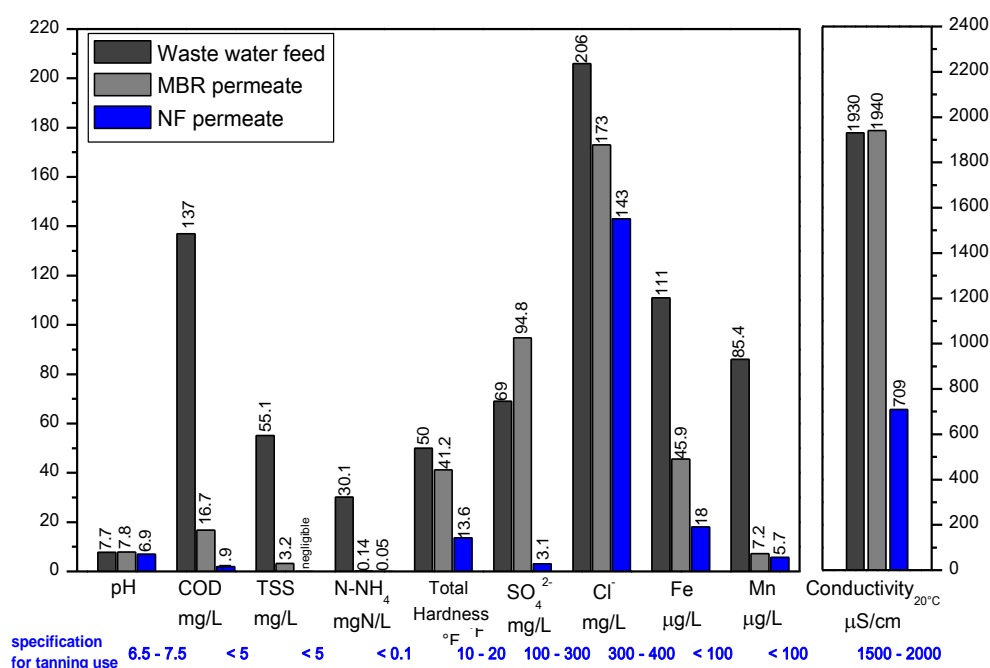


Figura 4. Cambios en las propiedades del agua a partir del tratamiento aplicado en la planta de MBR.NF

3.2. Producción de piel con agua recuperada

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas de las muestras de piel en crust finales obtenidas en los ensayos a escala piloto. Las pieles wet-blue producidas con agua recuperada y con agua de red mostraron propiedades físicas similares en términos de alargamiento a la rotura y resistencia al desgarro, distensión y resistencia a la rotura de flor, y extensión y resistencia a la rotura. Todas las muestras cumplieron con los estándares de calidad requeridos para pieles bovinas de alta calidad para empeine de calzado: resistencia al desgarro > 80N, distensión y resistencia a la rotura de flor ≥ 7 mm y > 200N, respectivamente.

En la Tabla 3 se presentan los resultados de la evaluación de las propiedades técnicas de las pieles en crust obtenidas, y se determina que las propiedades técnicas son satisfactorias y comparables con las de piel en crust, satisfaciendo las especificaciones esperadas. De este modo, el uso de agua tratada en sustitución de agua de red descalcificada en todo el proceso de curtición o en algunas de sus etapas no implica una disminución en la calidad de la piel final. Además, el agua tratada tiene una dureza total media alrededor de 14°F y, por lo tanto, no necesita una descalcificación previa antes de utilizarla en el proceso de curtido. Esto implica un ahorro ya que no es necesario el consumo de agua y sal para la regeneración de las resinas de descalcificación.

Tabla 2. Propiedades físicas

		Grosor (mm)	Porcentaje elongación (%)	Resistencia al desgarro (N)	Distensión a la rotura de flor (mm)	Resistencia a la rotura de flor (N)	Extensión al estallido (mm)	Resistencia al estallido (N)
Prueba A	G/G	1.43	45.3	108.9	8.1	361.3	10.2	506.8
	G/T	1.49	45.1	108.1	8.6	384.9	10.8	609.4
	T/G	1.39	47.6	107.1	8.6	385.5	11.8	572.5
	T/T	1.40	48.8	110.0	9.3	345.6	11.1	575.0
Prueba B	G/G	1.51	48.2	112.3	8.5	297.1	11.9	637.6
	G/T	1.49	48.8	112.9	8.7	320.0	11.8	641.9
	T/G	1.54	49.3	114.2	8.7	323.8	12.2	730.3
	T/T	1.53	49.0	123.5	9.7	390.3	13.1	705.6
Prueba C	G/G	1.46	42.0	139.9	7.6	497.2	9.2	775.0
	G/T	1.43	41.8	142.3	7.0	449.7	8.9	720.9
	T/G	1.68	41.9	152.3	6.9	270.2	10.4	724.0
	T/T	1.60	42.0	139.7	6.4	213.7	9.6	664.7
Prueba D	G/G	1.65	42.2	142.6	8.3	502.9	9.9	705.9
	G/T	1.54	39.1	135.2	8.0	337.7	9.5	675.5
	T/G	1.44	43.2	117.3	6.9	218.5	9.1	594.1
	T/T	1.62	41.2	120.9	6.8	218.5	10.5	666.5

Tabla 3. Propiedades técnicas (1 = Pobre 2 = Regular 3 = Bueno 4 = Muy bueno 5 = Excelente)

		Tacto	Roundness/ Flexibilidad	Plenitud	Penetración	Intensidad	Colour levenles/ Grado de tintura
Prueba A	G/G	3/4	2/3	2/3	2	3	3/4
	G/T	3/4	2/3	2/3	2	3	2/3
	T/G	3/4	2/3	2/3	2	3	2/3
	T/T	3/4	2/3	2/3	2	3	2/3
Prueba B	G/G	3	2/3	3	2	3	2/3
	G/T	3/4	3	3	2	3	2/3
	T/G	3/4	2/3	3	2	3	2/3
	T/T	4	3	3	2	3	2/3
Prueba C	G/G	3	4	4	4	4	2/3
	G/T	3	4	4	4	3/4	2/3
	T/G	3	4	4	4	3/4	2/3
	T/T	3	4	4	4	4	2/3
Prueba D	G/G	3	2/3	3/4	3	4	2/3
	G/T	3	3	3/4	3	3	2/3
	T/G	3	3	3/4	3	3/4	2/3
	T/T	3	3/4	3/4	3	2/3	2/3

3. Conclusiones

La combinación de MBR-NF aplicada a las aguas residuales municipales permite obtener agua que cumple con los criterios de calidad requeridos para su uso en las etapas de fase húmeda del proceso de curtición. Se demuestra la idoneidad del agua obtenida para la curtición a escala piloto, produciendo pieles wet-blue bovinas a través del uso de agua recuperada, en contraste con la producción simultánea de piel wet-blue utilizando agua de red descalcificada. Los resultados mostraron que no hay diferencias significativas entre las pieles en los ensayos físicos y sensoriales, lo que demuestra que la calidad y la aplicabilidad del agua recuperada no implican una disminución en la calidad de las pieles.

Los buenos resultados obtenidos son de gran relevancia, proporcionando una oportunidad real y sostenible para poner en práctica la reutilización de aguas residuales municipales en el proceso de curtición, lo que supone una reducción considerable del consumo de agua subterránea por parte de las industrias del sector de curtidos. Además, el uso de agua regenerada tiene la gran ventaja de que no está sujeto a la variabilidad de las condiciones climáticas, liberando en parte los recursos hídricos consumidos actualmente por la industria haciéndolos accesibles a otros usos, tales como el consumo interno.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo operativo del Consorzio Aquarno SpA, los cuales han permitido realizar las pruebas sobre aguas residuales urbanas en su planta de MBR a escala piloto.

5. Referencias

- Angelakis, A.N., Marecos Do Monte, M.H.F., Bontoux, L., Asano, T., 1999. The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin: Need for guidelines, *Water Res.* 33(10), 2201-2217.
- Audrey, D.L., Takashi, A., 2004. Recovering sustainable water from wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 38(11), 201A-208A.
- Bes-Piá, A., Cuartas-Urbe, B., Mendoza-Roca, J.A., Galiana-Aleixandre, M.V., Iborra-Clar, M.I., 2008. Pickling wastewater reclamation by means of nanofiltration, *Desalination* 221, 225-233.
- Fababuj-Roger, M., Mendoza-Roca, J.A., Galiana-Aleixandre, M.V., Bes-Piá, A., Cuartas-Urbe, B., Iborra-Clar, M.I., 2007. Reuse of tannery wastewaters by combination of ultrafiltration and reverse osmosis after a conventional physical-chemical treatment, *Desalination*, 204 219-226.
- Nazer, D.W., Al-Sa'ed, R.M., Siebel, M.A., 2006. Reducing the environmental impact of

the unhairing/liming process in the leather tanning industry, *J. Clean. Prod.* 14, 65-74.

Raghava-Rao, J., Chandrababu, N.K., Muralidharan, C., Nair, B.U., Rao, P.G., Ramasami, T., 2003. Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing, *J. Clean. Prod.* 11, 591-599.

Suthanthararajan, R., Ravindranath, E., Chitra, K., Umamaheswari, B., Ramesh, T., Rajamani, S., 2004. Membrane application for recovery and reuse of water from treated tannery wastewater, *Desalination* 164, 151-156.