

Tratamiento de residuales líquidos de tenerías utilizando membranas

Ing. Yania Aguiar Roque e-mail: yania@quimica.cujae.edu.cu
Fac. Ing. Química, Univ. Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría (Cujae), Habana.

Dra. Susana Rodríguez Muñoz e-mail: susana@quimica.cujae.edu.cu
Fac. Ing. Química, Univ. Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría (Cujae), Habana.

Dra. Elina Fernández Santana e-mail: elina@quimica.cujae.edu.cu
Fac. Ing. Química, Univ. Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría (Cujae), Habana.

MSc. Edilia Cabrera Galdo e-mail: edilia@quimica.cujae.edu.cu
Fac. Ing. Química, Univ. Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría (Cujae), Habana.

RESUMEN

En el presente trabajo se evalúan dos alternativas de tratamiento del residual líquido de pelambre de una tenería. Estas consisten en dos etapas: una de reducción de la materia orgánica empleando sulfato de aluminio como coagulante, y la otra dirigida a la disminución de sulfuros evaluando el empleo de membranas vítreas y zeolíticas. Como resultado se obtienen remociones de la carga orgánica y del contenido de sulfuros de 99 %, aunque, en el caso de la DQO, no cumple con lo establecido en la Norma cubana para los cuerpos receptores terrestres Clase A, por lo que se hace necesario un tratamiento posterior. Para este fin se determinó que el contenido de óxido de zinc presente en las membranas influye de manera significativa en la remoción del contenido de sulfuros.

Palabras clave: membranas, residuales de pelambre, sulfuros.

Tanneries liquid waste treatment using membranes

ABSTRACT

In this paper two treatment alternatives of liquid residual liming of a Cuban tannery are evaluated. These alternatives consist of two steps, the first one is the reduction of organic matter using aluminum sulfate as a coagulant, and a second directed to decreasing sulfides evaluating the use of two types of membranes: vitreous and zeolitic. As a result removal of organic load and of sulfur content of 99 % are obtained, although in the case of COD, it does not comply with regulations of the National Standard for terrestrial receiving bodies Class A, so that further treatment is necessary. For this purpose it was also determined that the content of zinc oxide present in the membranes has a positive and significant influence in the removal of the sulfur content.

Keywords: membranes, residual liming, sulfides.

INTRODUCCIÓN

La industrialización del cuero produce contaminación ambiental, debida principalmente, al empleo de sustancias químicas en las diferentes etapas del proceso.

Los residuos que se generan en la producción de cuero son: carnazas, tiras de cuero, aserrín de cuero y residuos líquidos con elevadas concentraciones de: sulfuros (S^{2-}), cromo trivalente (Cr^{3+}), Sólidos Suspendidos Totales (SST), por lo que se caracterizan por poseer una elevada Demanda Química de Oxígeno (DQO) (Islam et al.2014).

En el proceso de curtido, la etapa que genera mayor carga contaminante es la de pelambre. Esta operación tiene como objetivo depilar la piel utilizando reactivos como: sulfuro de sodio (Na_2S), hidrógeno sulfuro de sodio (NaHS), hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), hidróxido de sodio (NaOH), aminas y enzimas (Guzmán y Luján 2010).

En consecuencia se genera un efluente final de licor de pelambre compuesto por materia orgánica, sulfuros y, como adición del proceso de remojo, trazas de tensoactivos, bactericidas y cloruros.

Estos residuales líquidos no pueden ser descargados directamente al sistema de alcantarillado ni a cuerpos receptores terrestres, debido a que superan con creces los límites establecidos para la emisión de residuos líquidos en la Norma cubana para el medio ambiente, por lo que se hace necesario buscar alternativas para disminuir su carga contaminante (NC 27: 2012).

Algunas curtiembres no poseen ningún sistema de depuración para disminuir, a niveles aceptables, la contaminación ambiental que provocan las aguas residuales de sus procesos productivos y por lo tanto, las vierten sin tratar al medio ambiente.

Otras tenerías sí tratan sus aguas residuales. Los tratamientos más utilizados son físico-químicos solamente o estos combinados con uno biológico (Galiana 2010). Lamentablemente, la gran mayoría de estos sistemas no funcionan adecuadamente y el tratamiento que se realiza es muy poco eficaz.

Teniendo en cuenta este planteamiento y la creciente presión de la regulación jurídica, la escasez del agua y el incremento en la demanda de la misma, la aplicación de procedimientos como la tecnología de membranas emergen como alternativas a los actuales tratamientos de aguas residuales de tenerías.

Por su alta selectividad, las membranas ocupan un lugar especial dentro de las operaciones de separación. De hecho, en los últimos años, se han incorporado con éxito en diferentes procesos industriales como alternativas a los métodos de separación convencionales, principalmente, en aplicaciones relacionadas con el medio ambiente, la química fina, la industria farmacéutica y la ingeniería bioquímica.

Una membrana puede definirse como una barrera selectiva que separa dos sistemas multicomponentes en fase líquida o gaseosa, limitando el transporte de algunas de las especies químicas presentes en una determinada dirección (Ortega et al. 2015).

Según su naturaleza las membranas se clasifican en biológicas y sintéticas. Las primeras son esenciales para la vida del ser humano, las que a su vez, se dividen en vivas y no vivas. Las segundas se clasifican en inorgánicas, poliméricas, líquidas y compuestas.

Las membranas inorgánicas se dividen en diferentes grupos, en dependencia del material base utilizado para su preparación, como por ejemplo membranas de vidrios porosos, metálicas o cerámicas (Aguilar et al. 2008).

Las membranas vítreas y cerámicas presentan numerosas ventajas dadas por bajo costo de mantenimiento, amplia resistencia al pH, alta resistencia a la temperatura, elevadas limitaciones de presión, elevado caudal, resistencia al ensuciamiento y elevada selectividad (Ortega et al. 2015).

La síntesis de las membranas de vidrio borosilicato en Cuba constituye un aporte muy importante en la disminución de los grandes montos de residuales vítreos presentes hoy en empresas elaboradoras de estos materiales, como son Complejo Vidrios Lisa y la empresa Saúl Delgado. Este material es muy poco degradable y su mejor aplicación es la reutilización en diferentes procesos.

Por otro lado, las zeolitas presentan una estructura basada en una red tridimensional abierta constituida de canales y cavidades de dimensiones moleculares. También se conoce como tamiz molecular, porque las cavidades del canal dentro de la estructura cristalina son extremadamente pequeñas y pueden ser utilizadas para separar las moléculas grandes de moléculas más pequeñas (Ortega et al. 2016). Debido a su conformación, estas presentan una estructura microporosa adecuada para la acción catalítica, lo que las convierte en un material ideal para muchos procesos químicos industriales.

Lo anteriormente expuesto evidencia la necesidad de reducir la carga orgánica y el contenido de sulfuros en los residuales líquidos de la etapa de pelambre de las tenerías, empleando alternativas ventajosas desde el punto de vista económico, por lo que en este trabajo se evalúa el empleo de un tratamiento basado en el uso de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) como coagulante con una fase posterior de separación por membranas.

En este caso se utilizan membranas sintetizadas obtenidas a partir del empleo de vidrio residual del tipo borosilicato y zeolita natural cubana del tipo clinoptilolita.

CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUAL LÍQUIDO EMPLEADO

Los análisis físico – químicos realizados al residual de pelambre, se llevan a cabo en los laboratorios del Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos (CIPRO), de la Facultad de Ingeniería Química, de la Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría (Cujae) y en el de la Planta de Aguas Residuales e Industriales del Instituto de Investigaciones para la Industria Alimentaria (IIIA). En la tabla 1, se resumen los ensayos estandarizados que se llevan a cabo, con sus respectivos métodos.

Tabla 1. Resumen de los ensayos estandarizados (Federation 2012)

Ensayo	Método
Sólidos	Gravimétrico
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Oxidación con Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_{7(ac)}$) en medio ácido y valoración en retroceso con sal de Mohr
Nitrógeno total (N_t)	Volumétrico
Fósforo total (P_t)	Cloruro de Estaño (II)
Sulfatos (SO_4^{2-})	Gravimétrico con Cloruro de Bario
pH	Potenciométrico
Conductividad	Potenciométrico
Sulfuros	Volumétrico (Yodométrico)
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5)	Volumétrico

Durante el período de experimentación se toman 10 muestras integradas en diferentes períodos del año y volúmenes de producción, de la etapa del proceso de pelambre. En la tabla 2 se muestran las principales características del efluente utilizado en los tratamientos evaluados en el presente estudio.

Tabla 2. Características del efluente de la etapa de pelambre

Parámetro	Valor medio	Coefficiente de variación (CV) (%)	Desviación estándar (DST)
pH	12	0,82	0,098
DQO (mg/L)	11 400	0,56	63,840
DBO_5 (mg/L)	2 873	2,56	73,540
Sulfuros (mg/L)	375	4,96	18,600
Nitrógeno total (mg/L)	1 026	3,68	37,760
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	73	3,68	2,690
Sólidos disueltos totales (mg/L)	25 860	4,89	1264,550
Cloruros (mg/L)	7 142	3,65	260,680

Como se observa, el efluente presenta un alto pH y una elevada carga orgánica, determinada como DQO y DBO_5 , debido principalmente a la presencia de proteínas solubles de bajo y alto peso molecular. Además, se evidencia una alta concentración de nitrógeno total (1 g/L) y sales provenientes del proceso de pelambre (7 g/L de cloruros), entre las que destacan los sulfuros. Las DQO y las concentraciones de sulfuros se encuentran muy por encima de los límites máximos permisibles establecidos en la Norma cubana de referencia (NC 27: 2012), que son de 700 mg DQO/L y 5 mg S^{2-} /L.

REMOCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

La carga orgánica puede reducirse significativamente combinando un proceso de coagulación con una posterior sedimentación.

En esta etapa se utiliza como sustancia coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, por ser el más empleado para este fin a nivel mundial (Galiana 2010); (Guzmán y Luján 2010) y el de mayor disponibilidad en la actualidad.

Para determinar las mejores condiciones de esta etapa se utiliza un equipo de prueba de jarras del tipo Stuart flocculator SW6 de seis plazas, en el cual se desarrolla un diseño de experimentos multifactorial 3·2, efectuándose una réplica para un total de 12 corridas experimentales; como variables respuestas se consideran la DQO y el contenido de sulfuros.

En la tabla 3 se reportan los niveles utilizados en cada caso para cada factor, en la misma se muestran además el resto de los parámetros de operación empleados en esta etapa, los cuales conjuntamente con los valores de los intervalos estudiados se fijan tomando como referencia la literatura consultada (Galiana 2010); (Guzmán y Luján 2010).

Tabla 3. Factores y niveles utilizados para reducir la materia orgánica

Factores	Niveles		
Dosis de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/L)	400	500	600
Agitación rápida (rpm)	160	-	200
Agitación lenta (rpm)	30		
Tiempo de agitación rápida (min)	3		
Tiempo de agitación lenta (min)	15		
Tiempo de sedimentación (min)	60		

Los resultados obtenidos para cada variable dependiente se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de las pruebas de jarras

Corridas	Factores		Variables respuestas	
	Dosis de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/L)	Velocidad de agitación rápida (rpm)	DQO (mg/L)	Concentración de sulfuros (mg/L)
1	400,0	160,0	8591	350
2	600,0	200,0	7116	263
3	500,0	200,0	7252	274
4	400,0	200,0	8321	368
5	600,0	160,0	7198	280
6	500,0	160,0	7330	262
7	600,0	200,0	7365	279
8	500,0	200,0	7010	260
9	600,0	160,0	7104	260
10	400,0	200,0	8236	335
11	400,0	160,0	8012	317
12	500,0	160,0	7263	265
pH=12, Temperatura= 30°C Velocidad de agitación lenta= 30 rpm Tiempo de agitación rápida= 3 min Tiempo de agitación lenta=15 min Tiempo de sedimentación= 60 min				

El diseño experimental se analiza empleando el programa estadístico STATGRAPHICS Centurión XV. Los resultados del análisis de varianza multifactorial realizado a las dos variables respuestas se reportan en la tabla 5 y tabla 6.

Tabla 5. Análisis de varianza para la DQO

Factores	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Dosis de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2,39477E6	2,39477E6	68,83	0,0002
B: Velocidad de agitación rápida	3267,0	3267,0	0,09	0,7696
AA	746595,0	746595,0	21,46	0,0036
AB	6328,13	6328,13	0,18	0,6846
Bloques	55760,3	55760,3	1,60	0,2525
Error total	208752,0	34792,0		
Total (corr.)	3,41547E6			

En la tabla 5 se puede observar que solamente influye de manera significativa en la DQO la dosis del coagulante utilizado, haciéndolo de manera lineal y cuadrática, pues en estos casos el valor-P es menor que 0,05; con un nivel de confianza del 95,0 %.

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica 93,88 % del comportamiento de la DQO. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de modelos con diferente número de variables independientes, es 92,39 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 165,53. El error medio absoluto (MAE) de 102,12 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) es igual a 2,64 ($P=0,196$), debido a que el valor-P es mayor que 5,0 %, se puede afirmar que no hay autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0 %.

Tabla 6. Análisis de varianza para los sulfuros

Factores	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Dosis de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	10368,0	13368	62,41	0,0002
B: Velocidad de agitación rápida	168,7	168,75	1,02	0,3524
AA	74537,5	4537,5	27,31	0,002
AB	144,5	144,5	0,87	0,387
Bloques	546,75	543,75	3,29	0,1196
Error total	996,75	166,125		
Total (corr.)	316762,3			

En la tabla 6 se puede observar que solamente influye de manera significativa en el contenido de sulfuros la dosis del coagulante utilizado, haciéndolo de manera lineal y cuadrática, pues en estos casos el valor-P es menor que 0,05; con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica 94,05 % del comportamiento del contenido de sulfuros. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de modelos con diferente número de variables independientes, es

90,65 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 12,89. El error medio absoluto (MAE) de 7,95 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) es igual a 2,23 ($P=0,207$), debido a que el valor-P es mayor que 5,0 %, se puede afirmar que no hay autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0 %.

En la figura 1 se muestra el comportamiento de la DQO y el contenido de sulfuros en función de cada factor estudiado, donde se ratifica la influencia de la dosis de coagulante en ambos parámetros. Es posible observar en ambos gráficos que existe un valor de coagulante añadido con el cual se logra un mínimo de DQO y concentración de sulfuros totales y por tanto la máxima remoción.

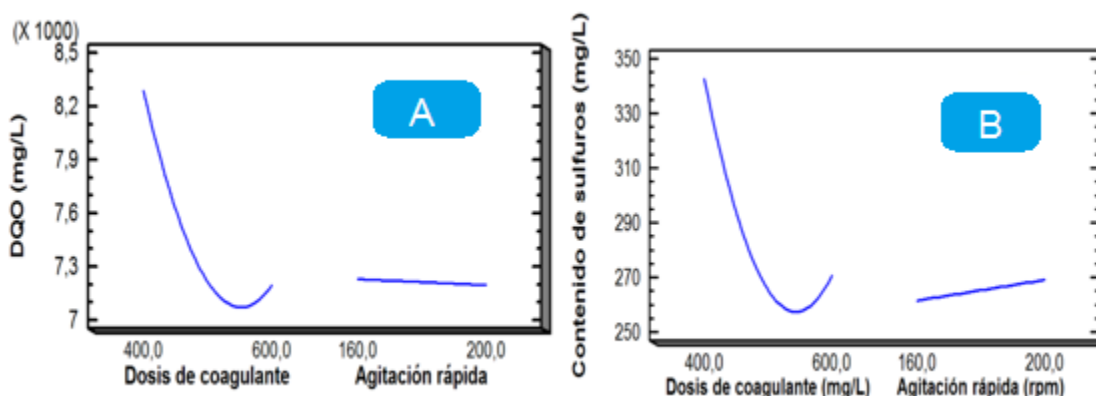


Figura 1. Efectos principales: A) DQO, B) contenido de sulfuros

En la tabla 7 se reportan los mejores valores de los factores estudiados para ambas variables respuestas, obtenidos mediante el programa estadístico mencionado.

Tabla 7. Mejores valores de los factores para las variables respuestas

Factor	DQO (mg/L)	Contenido de sulfuros (mg/L)
	Valor mínimo: 7 070	Valor mínimo: 255
Dosis de $Al_2(SO_4)_3$ (mg/L)	540	538
Velocidad de agitación (rpm)	200	160

Con estos valores se realizaron seis experimentos en el equipo de prueba de jarras obteniéndose promedios de 35 % para la DQO y 28 % del contenido de sulfuros. Las ecuaciones (1) y (2) muestran los modelos estadísticos, que permiten conocer el comportamiento de las variables respuestas con respecto a la dosis del coagulante químico empleado.

$$DQO = 23177,5 - 58,38 \cdot c(Al_2(SO_4)_3) + 0,0529 \cdot c(Al_2(SO_4)_3)^2 \quad (1)$$

$$c(S^{2-}) = 1476,5 - 4,485 \cdot c(Al_2(SO_4)_3) + 0,04125 \cdot c(Al_2(SO_4)_3)^2 \quad (2)$$

donde: DQO: Demanda Química de Oxígeno (mg/L)

$c(Al_2(SO_4)_3)$: dosis de coagulante (mg/L)

$c(S^{2-})$: contenido de sulfuros

REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE SULFUROS

Para la reducción del contenido de sulfuros se evalúan dos alternativas: empleo de membranas vítreas y zeolíticas.

Síntesis de las membranas

Para la síntesis de las membranas se emplean como materias primas vidrio borosilicato, zeolita natural cubana, óxido de zinc ($ZnO_{(s)}$), carbón vegetal y etilenglicol como aglutinante; sus composiciones se muestran en la tabla 8 y tabla 9.

Tabla 8. Composición de las membranas vítreas

Tipo de Membrana	1	2	3
Vidrio borosilicato	15	13,81	12,63
Carbón (g)	5	4,60	4,21
$ZnO_{(s)}$ (g)	0	1,58	3,16
Etilenglicol (mL)	2,5	2,5	2,5

Tabla 9. Composición de las membranas zeolíticas

Tipo de Membrana	1	2	3
Zeolita	19	17,42	15,84
Carbón (g)	1	1	1
$ZnO_{(s)}$ (g)	0	1,58	3,16
Etilenglicol (mL)	2,5	2,5	2,5

Para la conformación de los dos tipos de membranas anteriormente mencionados se hace uso del procedimiento (Bárcenas 2014); (Ortega et al. 2015):

1. Molienda de las diferentes materias primas hasta obtener la granulometría deseada
2. Tamizado de las diferentes materias primas, hasta obtener el tamaño de partículas necesario
3. Pesado y mezclado de las materias primas
4. Prensado de las mezclas que conformarán las membranas
5. Tratamiento térmico a ambos tipos de membranas para la combustión del carbón y el establecimiento de los poros en la estructura de las mismas.

A partir del desarrollo de los procedimientos descritos para la síntesis de las membranas se obtienen placas vítreas y zeolíticas como las que se muestran en la figura 2.

Sistema experimental empleado para evaluar las membranas

El sistema empleado para evaluar los tipos de membranas es el mismo, este se compone de un recipiente plástico de forma cilíndrica de cinco litros de capacidad donde se almacena el residual a tratar, una bomba centrífuga para lograr la alimentación del líquido a las membranas la cual se introduce en un soporte; posterior a esta se coloca un recipiente para almacenar el residual

tratado, el cual tiene las mismas características que el inicial, a la entrada de las membranas se coloca un flujómetro y un manómetro para conocer la caída de presión del sistema, que tiene tomas a la entrada y salida de las membranas.

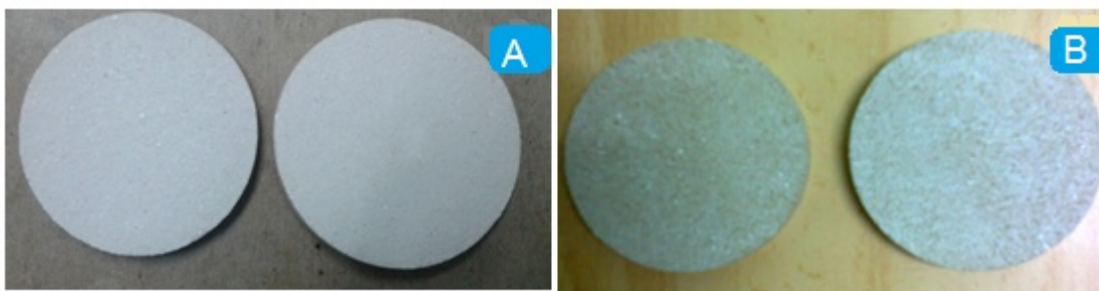


Figura 2. Membranas sintetizadas durante el estudio:
A) Membranas vítreas B) Membranas zeolíticas

Eficiencia de las membranas en la reducción del contenido de sulfuros

Cada tipo de membranas sintetizadas se aplican, por separado, al tratamiento del agua residual obtenida como efluente de la etapa de reducción de la carga contaminante. Las principales características de este residual se reportan en la tabla 10.

Tabla 10. Características del residual efluente de la etapa de reducción de la materia orgánica

Parámetro	Valor medio	CV (%)	DST
pH	12	1,21	0,145
DQO (mg/L)	7 524	0,45	33,860
DBO5 (mg/L)	1 635	6,98	20,560
Sulfuros (mg/L)	251	3,93	9,860
Sólidos disueltos totales (mg/L)	17 525	4,52	792,130
Nitrógeno total (mg/L)	821	2,65	21,760
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	54	2,15	1,160

Para determinar la eficiencia de las membranas sintetizadas con diferentes cantidades de $\text{ZnO}_{(s)}$, se realiza un diseño de experimentos multifactorial 3·2, efectuándose una réplica para un total 12 corridas experimentales para cada membrana, como variable respuesta se considera el contenido de sulfuros. En la tabla 11 se reportan los niveles utilizados en cada caso para cada factor.

Tabla 11. Factores y niveles para determinar eficiencia de desulfuración de las membranas evaluadas

Factores	Niveles		
Masa de $\text{ZnO}_{(s)}$ (g)	0	1,58	3,16
Flujo de líquido (L/h)	1	-	4

Los resultados obtenidos del diseño de experimentos para las membranas vítreas se presentan a continuación en la tabla 12.

Tabla 12. Resultados del diseño de experimentos. Membranas vítreas

Corridas	Factores		Variable respuesta
	Masa de ZnO _(s) (g)	Flujo de líquido (L/h)	Concentración de sulfuros (mg/L)
1	0,0	1,0	248
2	3,16	1,0	3,3
3	1,58	4,0	175
4	3,16	4,0	27
5	0,0	4,0	250
6	1,58	1,0	122
7	3,16	1,0	3,5
8	1,58	1,0	125
9	3,16	4,0	25
10	1,58	4,0	172
11	0,0	1,0	245
12	0,0	4,0	248
pH=12, Temperatura= 30°C			

El diseño experimental se analiza empleando el programa estadístico STATGRAPHICS Centurión XV. Los resultados del análisis de varianza multifactorial realizado se reporta en la tabla 13.

Tabla 13. Análisis de varianza para los sulfuros. Membranas vítreas

Factores	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: masa de ZnO(s)	108625,0	108625,0	687,01	0,0000
B: Flujo de residual	1880,0	1880,0	11,89	0,0137
AA	795,80	795,80	5,03	0,0660
AB	202,0	202,0	1,28	0,3015
Bloques	3,853	3,853	0,02	0,88811
Error total	948,668	158,11		
Total (corr.)	112455,0			

En la tabla 13 se puede observar que los dos factores influyen significativamente en el contenido de sulfuros, pues en estos casos el valor-P es menor que 0,05; con un nivel de confianza del 95,0 %.

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica 99,15 % del comportamiento del contenido de sulfuros. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de modelos con diferente número de variables independientes, es 98,67 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 12,57. El error medio absoluto (MAE) de 8,32 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) es igual a 1,8967 (P=0,3452), debido a que el valor-P es mayor que 5,0 %, se puede afirmar que no hay autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0 %.

En la figura 3 se muestra el comportamiento del contenido de sulfuros en función de cada factor estudiado, donde se ratifica la influencia de ambos en la variable respuesta. Es posible

observar además que existe una dependencia lineal y que los menores valores de sulfuros a la salida de las membranas se logran con una masa de $\text{ZnO}_{(s)}$ de 3,16 g y un flujo de residual de 1 L/h. Aunque este comportamiento indica que mayores contenidos de $\text{ZnO}_{(s)}$ podrían implicar mayores remociones del contaminante, en la práctica se obtuvo que esto desestabiliza estructuralmente las placas vítreas.



Figura 3. Comportamiento del contenido de sulfuros. Membranas vítreas

Teniendo en cuenta los resultados anteriores se trabaja de forma continua el sistema tomando muestras cada 30 minutos, obteniéndose que durante 10 horas la membrana trabaja de forma estable, a partir de este momento las membranas no permiten el paso del líquido, y un aumento de la presión provoca la ruptura de las mismas. En la tabla 14 se muestran las características del residual tratado empleando las membranas vítreas con un contenido de $\text{ZnO}_{(s)}$ de 3,16 g y un flujo de alimentación del residual de 1 L/h.

Tabla 14. Características del residual efluente de las membranas vítreas

Parámetro	Valor medio	Remoción (%)	CV (%)	DST
pH	10	16,67	2,21	0,221
DQO (mg/L)	110	98,54	0,98	1,078
DBO ₅ (mg/L)	22	98,65	1,03	0,227
Sulfuros (mg/L)	3,6	98,56	4,32	0,156
Sólidos disueltos totales (mg/L)	254	98,55	4,44	11,278
Nitrógeno total (mg/L)	3,25	99,60	5,11	0,166
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	0,21	99,61	5,20	0,011

Como es posible observar en la tabla 14, la DBO₅ del residual descende, dicho comportamiento se puede explicar a partir de considerar que se redujeron las cantidades de microorganismos presentes en el medio, lo cual es producto de que los mismos quedaron retenidos en las membranas por efecto de filtración simple, debido al tamaño de poros de las mismas, en la reducción de este parámetro también puede tener influencia la concentración del $\text{ZnO}_{(s)}$ en dichas membranas, lo cual resulta concordante con la literatura consultada (Bárcena 2014) donde se reporta esta sustancia como bactericida. La disminución de la DQO se puede explicar por las mismas causas de la disminución de la DBO₅, añadiéndose la remoción de otras sustancias orgánicas y las inorgánicas susceptibles a ser oxidadas por el dicromato de potasio, reactivo empleado en el ensayo para la determinación de DQO.

Los sulfuros se reducen en un 98 %, este hecho se le atribuye fundamentalmente a la reacción química de los sulfuros con el $\text{ZnO}_{(s)}$, lo cual se corrobora con los resultados del diseño de experimentos, donde se observa una relación directa del contenido de sulfuros en líquido con la masa de $\text{ZnO}_{(s)}$ en las membranas (figura 3) y a la disminución del tamaño de poros de las membranas en el tiempo debido a la deposición de las sustancias retenidas en el interior de las mismas (Viera 2015).

Los resultados obtenidos del diseño de experimentos para las membranas zeolíticas se presentan a continuación en la tabla 15.

Tabla 15. Resultados del diseño de experimentos. Membranas zeolíticas

Corridas	Factores		Variable respuesta
	Masa de $\text{ZnO}_{(s)}$ (g)	Flujo de líquido (L/h)	Concentración de sulfuros (mg/L)
1	1,58	4,0	88
2	3,16	1,0	3,8
3	1,58	1,0	62
4	0,0	4,0	190
5	0,0	1,0	160
6	3,16	4,0	5,5
7	3,16	4,0	6,2
8	3,16	1,0	3,2
9	1,58	4,0	90
10	0,0	1,0	158
11	1,58	1,0	60
12	0,0	4,0	195
pH=12,1; Temperatura = 29,8°C			

El diseño experimental se analiza empleando el programa estadístico STATGRAPHICS Centurión XV. Los resultados del análisis de varianza multifactorial realizado se reporta en la tabla 16.

Tabla 16. Análisis de varianza para los sulfuros. Membranas zeolíticas

Factores	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: masa de $\text{ZnO}_{(s)}$	58533,3	58533,3	4093,50	0,0000
B: Flujo de residual	1358,94	1358,94	95,04	0,0001
AA	617,12	617,12	43,16	0,0006
AB	485,16	485,16	33,93	0,0011
Bloques	0,8008	0,8008	0,06	0,8208
Error total	85,7946	14,299		
Total (corr.)	61081,1			

En la tabla 16 se puede observar que los dos factores y sus interacciones influyen significativamente en el contenido de sulfuros del residual tratado, pues en estos casos el valor-P es menor que 0,05; con un nivel de confianza del 95,0 %.

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica 99,85 % del comportamiento del contenido de sulfuros. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de modelos con diferente número de variables independientes, es 99,77 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es

3,78. El error medio absoluto (MAE) de 2,33 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) es igual a 2,02 ($P=0,3269$), debido a que el valor-P es mayor que 5,0 %, se puede afirmar que no hay autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0 %.

En la figura 4 se aprecia el comportamiento del contenido de sulfuros en función de cada factor estudiado, donde se ratifica la influencia de ambos en la variable respuesta. Es posible observar además que existe una dependencia lineal y que los menores valores de sulfuros a la salida de las membranas se logran con una masa de $\text{ZnO}_{(s)}$ de 3,16 g y un flujo de residual de 1 L/h. Igual que en el caso de las membranas vítreas, un aumento en el contenido de $\text{ZnO}_{(s)}$ provoca problemas estructurales en las de zeolita. También se observa que las membranas zeolíticas sin $\text{ZnO}_{(s)}$ en su composición inducen una disminución del 32 % de la concentración de sulfuros en el residual tratado, lo cual no se lograba con las placas vítreas.

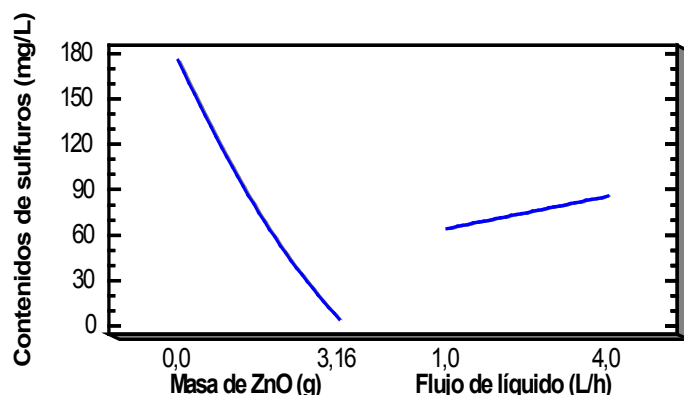


Figura 4. Comportamiento del contenido de sulfuros. Membranas zeolíticas

Teniendo en cuenta los resultados anteriores se trabaja de forma continua el sistema tomando muestras cada 30 minutos, obteniéndose que durante 8 horas la membrana trabaja de forma estable, a partir de este momento las membranas no permiten el paso del líquido, y un aumento de la presión provoca la ruptura de las mismas.

En la tabla 17 se muestran las características del residual tratado empleando las membranas zeolíticas con un contenido de $\text{ZnO}_{(s)}$ de 3,16 g y un flujo de alimentación del residual de 1 L/h.

Los resultados son el promedio de la utilización de 10 membranas, con las mismas características e iguales condiciones de operación.

Como es posible observar en la tabla 16, el empleo de las membranas zeolíticas muestra un comportamiento similar con respecto a los obtenidos cuando se aplican las membranas vítreas, siendo la remoción en todos los casos debida a las mismas causas explicadas con anterioridad.

No obstante, se observa que los valores de los porcentajes de remoción son mayores en la generalidad de los parámetros, exceptuando el pH que es muy similar. En el caso de estas membranas este comportamiento además de las causas expuestas se debe también a las características de la zeolita empleada para su síntesis ya que la misma está compuesta por

materiales cristalinos microporosos, los cuales tienen tamaño simétrico, disposición ordenada de los poros y una gran área superficial.

Tabla 17. Características del residual efluente de las membranas zeolíticas

Parámetro	Valor medio	Remoción (%)	CV (%)	DST
pH	10,6	11,67	2,13	0,226
DQO (mg/L)	98	98,70	0,32	0,314
DBO ₅ (mg/L)	9	99,45	1,98	0,178
Sulfuros (mg/L)	2,9	98,84	5,86	0,170
Sólidos disueltos totales (mg/L)	156	99,11	3,62	5,647
Nitrógeno total (mg/L)	1,6	99,80	3,31	0,053
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	0,09	99,83	3,33	0,003

En particular, la zeolita empleada en el presente estudio cuenta con una estructura de canales interconectados con enorme potencial como material que reconoce y selecciona moléculas por su tamaño y forma (Viera 2015), razón por la cual a este tipo de material y a otros similares, se les conoce también como mallas moleculares con perfil selectivo.

Las alternativas propuestas logran reducir las concentraciones de sulfuros y DQO de las aguas residuales de tenerías, aunque en el caso de la DQO no se cumple con lo establecido por la norma (NC 27: 2012) para los cuerpos receptores terrestres Clase A, por lo que se hace necesario, en este caso, un tratamiento posterior en el que se precipiten las proteínas disueltas remanentes que provienen de las pieles, lo que se logra alcanzando su punto isoeléctrico a un pH determinado, el cual para la mayoría de las proteínas es de 5,5, por lo que este valor se debe corregir utilizando ácido sulfúrico.

A partir de los resultados obtenidos a nivel de laboratorio y teniendo en cuenta los costos de materia prima y consumo energético de los equipos, se lleva a cabo una valoración económica donde el costo asociado a la utilización de estos tipos de membranas resultó ser ocho veces inferior a las alternativas tecnológicas empleadas para este fin a nivel mundial.

CONCLUSIONES

- En este estudio se logra, por primera vez, remover el contenido de carga orgánica y de sulfuros de los residuales líquidos de la etapa de pelambre de una tenería empleando membranas vítreas y zeolíticas, cumpliéndose así con los límites establecidos por la Norma cubana de referencia. En el caso de la DQO no se cumple con lo establecido por la norma (NC 27: 2012) para los cuerpos receptores terrestres Clase A por lo que se hace necesario un tratamiento posterior. Las mayores remociones de carga orgánica y de sulfuros se logran con las membranas zeolíticas.
- El flujo de alimentación del residual a las placas y la masa de ZnO(s) contenido, tanto en la membranas vítreas como las zeolíticas, influyen significativamente en la remoción de la concentración de sulfuros en el residual líquido, lográndose los mejores resultados con 3,16 g de ZnO(s) y 1 L/h de residual.
- Las propuestas evaluadas se consideran opciones atractivas desde el punto de vista económico y ambiental, teniendo en cuenta además que son de factura nacional.

RECONOCIMIENTO

Los autores desean agradecer la colaboración de los profesores del Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos (CIPRO) y al colectivo del laboratorio de la planta de tratamiento de residuales del Instituto de Investigación para la Industria Alimentaria (IIIA) que han apoyado el trabajo experimental para obtener los resultados que se presentan.

REFERENCIAS

- Aguilar M. A.; Gorokhovskiy A.; Aguilar A. y Escalante J. I.** (2008). “Síntesis y caracterización de adsorbentes cerámicos basados en polititanatos de potasio y vidrio”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 47, no. 1, pp. 29-34, ISSN 0366-3175, España.
- Bárcenas L.** (2014). “Obtención de membranas vítreas para tratamiento terciario de residuales líquidos”, Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (Cujae), La Habana, Cuba.
- Islam B. I.; Musa A. E.; Ibrahim E. H.; Salma A. A. and Babiker M. E.** (2014). “Evaluation and characterization of tannery wastewater”. Journal of Forest Products & Industries, vol.3, no.3, pp. 141-150, ISSN 2325-453X, Sudan.
- Federation** (2012). “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”. 22nd edition, ISBN 9780875530130, American Public Health Association (APHA) AWWAA, USA.
- Galiana M.** (2010). “Estudio experimental de minimización de la contaminación de efluentes de la industria de curtidos aplicando reutilización de baños residuales y tratamientos con procesos de membrana y biológicos”, Tesis de doctorado, Ingeniería Química y Nuclear, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- Guzmán K. y Luján M.** (2010). “Reducción de emisiones de la etapa de pelambre en el proceso de curtido de pieles”, Acta Nova, vol. 4, no. 4, pp. 464 – 492, ISSN 1683-0789. Departamento de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad Católica Boliviana San Pablo, Bolivia.
- NC 27: 2012** (2012). “Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado - Especificaciones”, Oficina Nacional de Normalización, La Habana, Cuba.
- Ortega L.; Rodríguez S.; Fernández E. y Bárcenas L.** (2015). “Principales métodos para la desulfuración del biogás”, Ingeniería Hidráulica y Ambiental, vol. 36, no. 1, pp. 45 – 56, ISSN 1815-591X, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (Cujae), La Habana, Cuba.
- Ortega L.; Rodríguez S.; Fernández E., Martínez Y., Crespo A. y Viera Y.** (2016). “Membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 55, no. 1, pp. 24-28, ISSN 0366-3175, España.
- Viera Y.** (2015). “Caracterización físico – química de las membranas vítreas y de zeolita natural”. Tesis de Diploma, Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (Cujae), La Habana, Cuba.