

## Tratamiento de recirculación de cromo con membranas de nanofiltración

## Chromium recirculation treatment with nanofiltration membranes

Elvis Cristian Sánchez Ferrer<sup>ID</sup><sup>1a</sup>, Amilcar Santos Diego Perez<sup>ID</sup><sup>2b</sup>, Juan Carlos Mariños Legendre<sup>ID</sup><sup>2c\*</sup>, Maricielo Campos Gutiérrez<sup>ID</sup><sup>2d</sup>, Miguel Elías Pinglo Bazán<sup>ID</sup>

<sup>2e</sup>

<sup>1</sup> Cufesa S.A.C., Trujillo, Perú

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico de la Producción, Trujillo, Perú

<sup>a</sup> cristian\_sf@hotmail.com, <sup>b</sup> adiego@itp.gob.pe, <sup>c</sup> jmarinos@itp.gob.pe, <sup>d</sup> mcampos@itp.gob.pe, <sup>e</sup> mpinglo@itp.gob.pe

\* Autor de correspondencia

| Recibido: 06/05/22 |

| Arbitrado por pares |

| Aceptado: 19/08/22 |

### Resumen

La complicación que limita a las empresas dedicadas al curtido y adobo de cueros, es cumplir la legislación ambiental según el D. S. No 010-2019-VIVIENDA (2019) regulado por SEDALIB y D. S. No 003-2002-PRODUCE (2002) por parte de OEFA para las aguas residuales del proceso de curtido. El estudio presenta la alternativa que logró una remoción de 99.96% con respecto al parámetro cromo trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ) a través de un sistema de recirculación de sulfuro con membranas de nanofiltración. La metodología empleada constó de un microfiltro rotativo para remoción de sólidos suspendidos y sedimentables, trampa de grasa para retener grasas emulsionadas, poza de homogenización con difusores de burbuja fina, sistema de electrocoagulación, sistema de membrana de nanofiltración para finalmente llegar al sistema de almacenamiento y recirculación de agua tratada. Tras 11 ensayos experimentales, se logró reducir el

parámetro de evaluación de las normativas, obteniendo una concentración promedio de 2.65 mg/L; todo ello bajo el sistema de recirculación de cromo con membranas de nanofiltración.

**Palabras claves:** recuperación; cromo trivalente; microfiltro rotativo; nanofiltración; curtido; curtiduría

## **Abstract**

The complication that limits companies dedicated to leather tanning and dressing is to comply with environmental legislation according to D. S. No 010-2019-VIVIENDA (2019) regulated by SEDALIB and D. S. No 003-2002-PRODUCE (2002) by OEFA for wastewater from the tanning process. In reference to this, the alternative is presented that achieved a removal of 99.96% with respect to the trivalent chromium parameter (Cr+3) through a sulfide recirculation system with nanofiltration membranes. The methodology used consisted of a rotary microfilter to remove suspended and sedimentable solids, a grease trap to retain emulsified fats, a homogenization pool with fine bubble diffusers, an electrocoagulation system, a nanofiltration membrane system to finally reach the storage system and recirculation of treated water. After 11 experimental tests, it was possible to reduce the evaluation parameter of the regulations, obtaining an average concentration of 2.65 mg/L; all this under the chromium recirculation system with nanofiltration membranes.

**Keywords:** recovery; trivalent chromium; rotary microfilter; nanofiltration; tanning; tannery

## **Introducción**

La industria de cuero a nivel regional congregó 123 empresas activas al cierre del año 2021 según el reporte de la Superintendencia Nacional de Aduanas y de Administración Tributaria, ascendiendo a 550 a nivel nacional. Siendo el factor común que complica el debido funcionamiento de estas empresas la descarga de aguas residuales a la red de alcantarillado, las cuales sobrepasan los valores máximos admisibles (VMA) establecidos en el D. S. No 010-2019-VIVIENDA (2019) y los límites máximos permisibles (LMP) del D. S. No 003-2002-PRODUCE (2002), con respecto a cromo trivalente, propiciando así el inicio de procesos administrativos sancionadores de parte de la OEFA y SEDALIB.

En la actualidad, la técnica habitual se basa en realizar procesos convencionales que se pueden mejorar con algunos a nivel laboratorio pero que no aseguran su escalamiento.

Galiana-Aleixandre et al. (2005) precisa que las industrias de curtiduría generan aguas residuales que contienen altas concentraciones de sulfatos. En el proceso de decapado, la presencia de sulfatos se debe a la adición de ácido sulfúrico para bajar el pH, y el cromo se utiliza como  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  en el proceso de curtido. Concentraciones superiores a 2000 mg/L son habituales en las aguas residuales de las tenerías, y la norma legal es de 1000 mg/L a partir de 2005 en Cataluña (España). En este trabajo se realizó una evaluación de las concentraciones de sulfatos en las diferentes corrientes residuales de una tenería. A continuación, se estudiaron las posibilidades de tratamiento de las aguas residuales de decapado y curtido (una parte de las aguas residuales ácidas de las curtiembres) y se realizaron experimentos de nanofiltración utilizando membranas Osmonics (Desal DK-2540) en una planta laboratorio equipada con un módulo espiral de 2,51 m<sup>2</sup> de superficie activa. Se logró una retención de sulfato de más del 90% y la calidad del permeado fue lo suficientemente buena como para ser reutilizado. Finalmente, se discutieron diferentes alternativas para el manejo del concentrado, incluyendo su reutilización en el proceso de decapado.

Galiana-Aleixandre et al. (2011) en su investigación indica que el uso de grandes cantidades de ácido sulfúrico y otros productos químicos que contienen azufre provoca altas concentraciones de sulfato en las aguas residuales de una curtiduría. El objetivo de este trabajo fue reducir la concentración de sulfatos en las aguas residuales finales de una tenería. Para ello, se realizó un estudio de las principales fuentes de sulfatos en una tenería y se evaluó la carga total de sulfatos en las aguas residuales de la tenería. Se estudiaron dos medidas para la reducción de sulfatos: el reciclaje de las aguas residuales del pelambre a los tambores de remojo y la reutilización del sulfato de cromo de las aguas residuales del lavado del curtido tras su separación por nanofiltración (NF). La primera medida propuesta se estudió experimentalmente en bidones de laboratorio de 5 L de volumen. Se llevaron a cabo dos series de experimentos con diferentes volúmenes de agua residual de pelambre en el baño de remojo. La calidad del cuero final se evaluó mediante pruebas mecánicas. Los experimentos de NF se llevaron a cabo en una planta piloto de laboratorio con un elemento de membrana enrollado en espiral. En cuanto a los resultados, la combinación de 50% de agua residual de pelambre y 50% de agua dulce fue adecuada para obtener cueros con una calidad aceptable. Además, condujo a una disminución de aproximadamente un 10% en la adición de sulfuro en el pelambre. En relación con los experimentos de NF, el 97% de los sulfatos fueron rechazados por la membrana. Los iones separados podrían reciclarse a los tambores de curtido. La aplicación de las dos medidas (en primer lugar, el reciclaje de las aguas residuales del

pelambre y en segundo lugar el NF de las aguas residuales del lavado del curtido) condujo a una reducción de 14,82 kg SO<sub>4</sub>-2 t-1 de cuero crudo.

Galiana y Mendoza (2013) presenta en su artículo los resultados experimentales de la implementación de dos medidas destinadas a reducir la concentración de nitrógeno en aguas residuales de tenería. Específicamente, esta investigación se ha centrado en las aguas residuales de las operaciones de descalcado. Las medidas propuestas fueron la sustitución de las sales de amonio por dióxido de carbono en el proceso de descalcado y la reutilización de aguas residuales y productos químicos después de la filtración de la membrana del licor de descalcado. El estudio experimental cubrió diferentes alternativas de pretratamiento de aguas residuales y experimentos con dos membranas (con diferentes propiedades de separación): una en el rango de microfiltración (MF) y otra en el rango de la ultrafiltración (UF). Los resultados del estudio de pretratamiento indicaron que ni la sedimentación ni la precipitación de proteínas fueron factibles. Solo se recomendó una filtración de seguridad antes de la filtración de la membrana. La membrana MF probada se seleccionó debido al mayor flujo (alrededor de 25 L/(m<sup>2</sup> 2h)) en comparación con la membrana UF. El permeado de MF se reutilizó con éxito en el proceso de descalcado / mezclado. La calidad del cuero fue excelente según la inspección visual y organoléptica de los técnicos de proceso y la prueba de fenolftaleína, lo que confirma la viabilidad técnica de la propuesta. A nivel mundial, la implementación de las dos medidas mencionadas anteriormente dio como resultado un 53% de reducción total de nitrógeno. No obstante, el estado del arte muestra soluciones analizadas únicamente a escala laboratorio que no evidencian su potencial escalamiento ni aplicación a nivel piloto ni industrial.

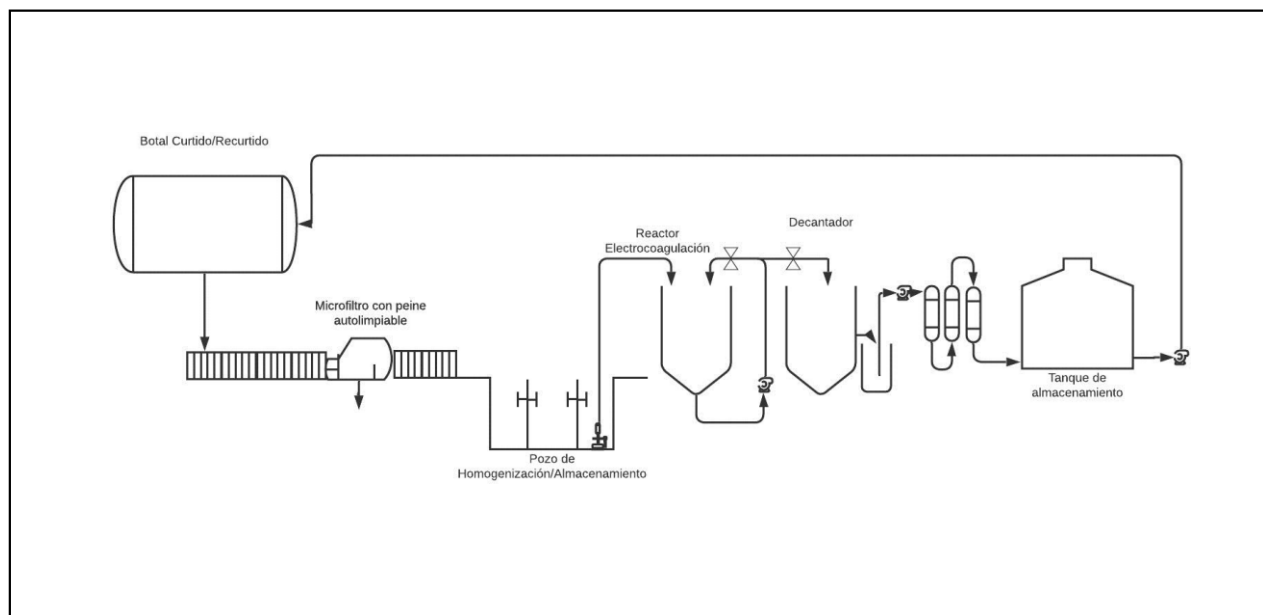
En referencia a lo anteriormente mencionado se ha planteado el siguiente sistema de tratamiento que tiene como objetivo remover el 99.96% de cromo trivalente (Cr<sup>+3</sup>), que permita cumplir con lo establecido en el D. S. No 003-2002-PRODUCE (2002) y el D. S. No 010-2019-VIVIENDA (2019).

## **Material y métodos**

La metodología aplicada está dividida en una serie de procesos que responden a una secuencia ordenada de pasos para cumplir con la normativa ambiental vigente, para efectos del estudio se realizó la toma de muestra en dos momentos del proceso: al inicio y al finalizar la nanofiltración (11 ensayos experimentales) en el laboratorio de CITEccal Trujillo, según el siguiente detalle que se muestra a su vez en la Figura 1.

**Figura 1**

*Diagrama de flujo del sistema de tratamiento de aguas residuales industriales con el sistema de nanofiltración*



*Nota.* La imagen muestra el proceso gráfico del tratamiento de efluentes indicando las etapas y secuencia.

- a. *Remoción de sólidos suspendidos y sedimentables:* la primera etapa del proceso consiste en la aplicación del microfiltro rotativo barredor autolimpiable en donde se Descarga el baño residual de la etapa de curtido y recurtido en tres tiempos: 1. Licor de curtido y recurtido 2. Primer lavado y 3. Segundo lavado, cada uno en un tiempo intervalo de 20 minutos hasta completar el pozo de almacenamiento.
- b. *Retención de grasas:* el agua residual del eyector de salida del filtro alimenta a la trampa de grasa, la cual cuenta con un sistema continuo, propuesto de dos tubos “te” para retener a las grasas emulsionadas y remover sólidos sedimentables que quedarán retenidos en el fondo. Los aceites solubles pasan a través de los tubos “te” a la siguiente etapa.
- c. *Aireación:* el agua proveniente de la trampa de grasa es aireada por medio de difusores de burbuja fina dispuestos en la poza de homogenización con la finalidad de mejorar su eficiencia, la poza contó además con separadores para continuar removiendo grasas presentes.
- d. *Electrocoagulación:* el agua procedente de la poza de homogenización es regulada con hidróxido de calcio al 15% para obtener un pH de 8.5 – 9.0. y se bombea al reactor

de electrocoagulación, se verifica la celda electroquímica y aumenta la corriente desde 0 a 40 A, y se sube paulatinamente hasta 50 A, para verificar la floculación, según el tiempo de residencia hidráulica de 3 horas con 30 minutos. Por último, se presiona el pulsador de bomba de recirculación, con la finalidad que todo el volumen de efluente pase por la celda electrolítica el cual se enviará directamente a un decantador, separando el flujo de agua en dos fases: lodo y agua clarificada.

**Tabla 1**

*Variables de operación del sistema de electrocoagulación*

<b>Variable</b>	<b>Rango admisible</b>
Conductividad	(15 – 30) mS/cm
Corriente eléctrica	50 A
pH	8.5-8-9
Tiempo de residencia hidráulica (TRH)	3 h 30'
Configuración eléctrica de electrodos	Monopolar en serie
Tipo de electrodo	Al/Al

*Nota:* Descripción de las variables de operación para la puesta en funcionamiento del sistema de electrocoagulación

- e. Nanofiltración: la última etapa inicia con la evacuación del agua pre tratada del tanque decantador hacia el tanque de alimentación del sistema de nanofiltración compuesto por: Filtro de cartucho de sedimento filtro de ultrafiltración (UF) y filtro de nanofiltración (NF).

**Tabla 2**

*Variables de operación y tipo de membrana selectiva*

<b>Parámetro</b>	<b>Variable de operación /Tipo</b>
pH	8.7-8.9
Presión	125 PSI
Membrana selectiva (Nanofiltración)	Poliamida aromática

*Nota:* Descripción de las variables de operación para la puesta en funcionamiento del sistema de nanofiltración

En este punto, en caso existieran presiones por encima de 100 PSI y la corriente de permeado sea lenta, la membrana se encontrará saturada de iones multivalentes o

carga orgánica, siendo necesaria recircular con agua destilada, o vapor de agua. El agua resultante debe enviarse a tanque de almacenamiento para poder reusarse al proceso de curtido en las siguientes etapas: Baño inicial del proceso de desencalado, lavado de las operaciones de pre desencalado, lavado de purga y lavado de recurtido de la operación de neutralizado.

## Resultados

Según la tabla 3, partiendo de una inicial de Cromo trivalente de 4700 ppm de licor de cromo y considerando todas las condiciones de operación del sistema de innovación se logró una reducción de más de 90% en función al parámetro  $\text{Cr}^{+3}$ , cumpliendo así los valores máximos admisibles (VMA) y límites máximos permisibles (LMP) de la normativa ambiental.

**Tabla 3**

*Concentración final de cromo trivalente*

Parámetro	Muestra	Concentración (mg/L)
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>0</sub>	4700
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>1</sub>	2.51
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>2</sub>	2.61
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>3</sub>	2.81
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>4</sub>	2.51
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>5</sub>	2.71
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>6</sub>	2.51
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>7</sub>	2.64
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>8</sub>	2.77
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>9</sub>	2.77
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>10</sub>	2.64
$\text{Cr}^{+3}$	M <sub>11</sub>	2.71

*Nota:* Resultados obtenidos por cada muestra realizada, considerando que M<sub>0</sub> hace referencia a la muestra inicial

## Discusión

El tratamiento de recuperación y recirculación de cromo propuesto permite tratar las aguas residuales del proceso de curtido obteniendo una reducción de 90% para cromo trivalente, cumpliendo así los valores máximos admisibles y límites máximos permisibles de la normativa ambiental objetivo de la investigación, además que permite recircular el agua al mismo proceso; el cual en próximas investigaciones puede ser trasladado a otros sectores industriales y para otros tipos de compuestos presentes en las aguas residuales.

Moliner R. (2017) detalla que también este tipo de tratamiento es usado para de las aguas residuales en cerámicas y plásticos, generando una regeneración de resinas de intercambio iónico mediante el uso de la membrana de nanofiltración Ventrón VNF1-4040 el agua obtenida después de la nanofiltración es empleada para utilizarse como agua para el retro-lavado, además será utilizada como detergente, denotando un tratamiento y una reutilización de los residuos industriales.

Carbonel C. (2017) describe que los resultados obtenidos mostraron que las membranas de UF son capaces de eliminar casi totalmente la turbidez de la salmuera residual, logrando producir una corriente de permeado con un mayor grado de pureza de compuestos fenólicos. Las mejores condiciones de operación en la ultrafiltración, en términos de densidad de flujo de permeado, eliminación de demanda química de oxígeno y recuperación de compuestos fenólicos, demostrando que las membranas de nanofiltración consiguieron reducir casi completamente el color de la salmuera residual y enriquecer más corriente de permeado en compuestos fenólicos. Siendo las mejores condiciones de operación en la nanofiltración, en términos de densidad de flujo de permeado, eliminación de demanda química de oxígeno y recuperación de compuestos fenólicos, se obtuvieron con la membrana. Como acentúa el presente estudio, con una combinación de estos procesos de membranas se aumentó la ratio de compuestos fenólicos/DQO un 60% respecto de la salmuera inicial. La adsorción mostró que es posible recuperar una elevada fracción de los compuestos fenólicos, 98%, (hidroxitiroso y tiroso) presentes en la corriente de permeado de la NF con una alta pureza (97%), obteniéndose por otro lado una corriente salina ácida con muy baja concentración de compuestos fenólicos. Ratificando en que la tecnología de nanofiltración a través de membranas poliméricas para ayudar a las empresas en la gestión de sus aguas industriales.

Paez, M. (2020) mediante este proceso se logró la recuperación de soda cáustica en aguas residuales del lavado de botellas en el proceso de reciclaje de PET para botellas (B2B) en la compañía Enka de Colombia S.A. utilizando tecnología de membranas y teniendo en cuenta características como amplio rango de temperatura y



pH, material resistente al alto contenido de sólidos, entre otros; se seleccionaron las membranas de NF NP030, Microdyn Nadir ya que estas presentan un mejor rendimiento en términos de flux de permeado y disminución de la DQO, logrando una recuperación cáustica del 80-85%.

Smit I. (2019) detalla que la nanofiltración se trata de una tecnología de membrana que puede ofrecer unas buenas propiedades para el tratamiento de estas corrientes ácidas, ya que permitirá obtener ácido como permeado y, al mismo tiempo, recuperar los metales en disolución. Con este trabajo se pretende estudiar la recuperación de ácido y el rechazo de metales con una membrana de NF (Duracid de GE Osmonics) de un agua ácida que simula un residuo de la industria metalúrgica del cobre. Esta disolución se caracteriza por un pH ácido (<2) y un alto contenido de Fe. Otras impurezas como Cu, Zn y As están presentes con niveles de componentes traza. Además, los resultados se modelizaron según el "Solution-Diffusion-Film Model (SDFM)" para determinar las permeabilidades de los distintos iones; indicando que los resultados experimentales demostraron que la Duracid es adecuada para el tratamiento de aguas ácidas de la industria metalúrgica del cobre, ya que la membrana permitió rechazar los metales en disolución (>90%), mientras que el ácido fue transportado a través de la membrana (rechazo < 30%).

## **Conclusiones**

Debido al tratamiento del agua residual generada del proceso de curtido, se logró reducir el parámetro de cromo trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ) en torno a los 2.65 mg/L, lo que significa una reducción de más del 90% con respecto a su valor inicial sin sistema de tratamiento; todo ello bajo el sistema de tratamiento con nanoburbujas catalíticas validado, permitiendo así el cumplimiento de los valores máximos admisibles del D. S. No 010-2019-VIVIENDA (2019) y límites máximos permisibles del D. S. No 003-2002-PRODUCE (2002).

## **Agradecimientos**

Un especial agradecimiento al Programa Nacional de Desarrollo Tecnológico e Innovación - Proinnóvate por otorgar el fondo de cofinanciamiento para el desarrollo de la presente investigación, permitiendo así desarrollar sistemas innovadores que propicien el desarrollo de la región.

## **Contribución de autoría**

Elvis Cristian Sánchez Ferrer, concepción de la idea, diseño de estudio, recolección, análisis e interpretación de datos.

Amilcar Santos Diego Perez, concepción de la idea, diseño de estudio, recolección, análisis e interpretación de datos.

Juan Carlos Mariños Legendre, concepción de la idea, diseño de estudio, recolección, análisis e interpretación de datos, revisión del primer borrador y elaboración de la versión final. Maricielo Campos Gutiérrez, búsqueda bibliográfica, revisión del borrador y elaboración del primer borrador. Miguel Elías Pinglo Bazán, revisión crítica y aprobación de la versión a ser publicada.

### Conflictos de interés

Ninguno.

### Referencias bibliográficas

Carbonel, C. (2017) *Recuperación de compuestos fenólicos contenidos en la salmuera residual del proceso de fermentación de las aceitunas de mesa mediante procesos de membrana combinación de la ultrafiltración y la nanofiltración*. [Tesis de Doctorado, Universidad Técnica de Valencia]. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=156543>

Decreto Supremo N.º 010-2019-VIVIENDA. (11 de marzo de 2019). Normas legales, N° 14862. Diario Oficial El peruano.

Decreto Supremo N.º 003-2002-PRODUCE. (04 de octubre 2002). *Que aprueban Límites Máximos Permisibles y Valores Referenciales para las actividades industriales de cemento, cerveza, curtiembre y papel* <https://sinia.minam.gob.pe/normas/aprueban-limites-maximos-permisibles-valores-referenciales-las>

Galiana-Aleixandre, M., Iborra-Clar, A., Bes-Piá, B. & Mendoza-Roca, J. (2005). Nanofiltration for sulfate removal and water reuse of the pickling and tanning processes in a tannery. *Desalination*, 2005, 179 (1):307-313. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.076>

Galiana-Aleixandre, Bes-Piá, B. & Mendoza-Roca, J. (2011). Reducing sulfates concentration in the tannery effluent by applying pollution prevention techniques and nanofiltration. *Journal of Cleaner Production*, 2011, 19 (1):91-98. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.09.006>

<https://doi.org/10.54353/ritp.v3i2.e001>

Galiana-Aleixandre, Bes-Piá, B. & Mendoza-Roca, J. (2013). Reducing the Pollution from Tanneries by Process Wastewater Reuse and Membrane Technologies. *Wastewater Reuse and Management*, 2013, 105-125. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4942-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4942-9_4)

Moliner, R. (2017). *Aplicaciones estratégicas de la Nanofiltración para el tratamiento de las aguas en la industria cerámica*. [Tesis de Doctorado, Universitat Jaume I]. <http://repositori.uji.es/xmlui/handle/10803/420879>

Paez, M. (2020). *Empleo de membranas de ultra y nanofiltración para recuperación de soda cáustica en Enka de Colombia S.A.* <https://bit.ly/3RFZbMq>