Revista Facultad de Ingeniería N.º 38. pp. 53-63. Septiembre, 2006

Procesos de membranas para el tratamiento de agua residual industrial con altas cargas del colorante amarillo ácido 23

Miguel Eduardo Ayala[a, *], *Gustavo Peñuela Mesa, José Luis Montoya*[b]

[a]Grupo Diagnóstico y Control de la Contaminación, Departamento Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Universidad de Antioquia, Apartado Aéreo 1226 Medellín-Colombia.

[b]Universidad Nacional, Medellín, Colombia. Carrera 64 con Calle 65 Autopista Norte, Casa 106. Teléfono: (574) 430 95 80.

(Recibido el 18 de mayo de 2005. Aceptado el 15 de mayo de 2006)

Resumen

Los colorantes que se descargan en las aguas residuales industriales se pueden destruir por procesos fisicoquímicos o biológicos, o se pueden recuperar para volverlos a usar en el proceso inicial. La recuperación del colorante se justifica si es un producto costoso y se encuentra en concentraciones que justifiquen la inversión. La recuperación del colorante es mucho más difícil en las aguas residuales, que en las etapas intermedias de la síntesis del colorante o en los procesos de teñido cuando se emplea el colorante. Una forma para recuperar los colorantes es la tecnología de membranas, estudiada en el presente trabajo, para lo cual se evaluó la membrana de nanofiltración —NF— NF90SR para la recuperación del colorante amarillo ácido 23. Este colorante es ampliamente usado en la coloración de textiles, así como en el sector alimenticio para dar el color deseado a las comidas o bebidas.

El tratamiento con la membrana de nanofiltración NF90SR permitió obtener resultados de remoción de color superiores al 97% y en el sentido de valorización del residuo se realizó un proceso permanente de diafiltración (DF), la cual permitió la eliminación de la sal contenida en la solución en el 90%.

---------- *Palabras clave*: membranas de filtración, sistemas de membranas, nanofiltración, amarillo Ácido 23, tratamiento de aguas residuales industriales.

* Autor de correspondencia. Telefax: +57+4+210 65 71, correo electrónico: emiam044@gmail.com.

Membrane processes for treatment of acid yellow color 23 highly loaded residual waters

Abstract

Dyes present in industrial effluents can either be treated and destroyed by physicochemical or biological processes, or recovered and recycled to the initial process. The recovery of the dye is economically attractive if (a) is an expensive product and (b) is present in significant amounts and/or concentrations. Moreover, recovery of the dye is more difficult in the wastewaters that in the intermediate stages of the process. Membrane technology offers one alternative for the recovering of dyes. The performance of the nanofiltration membrane NF90SR for the recovery of the Acid Yellow 23 dye, which is widely used in the coloration of textiles or in food manufacturing, was studied. Colour removal above 97% was observed. Also, a permanent diafiltration process, achieving up to 90% elimination of the salt present in the solution, was implemented in order to enhance the economic value of the residue.

---------- *Key words:* Membranes of filtration, Membranes systems, Nanofiltration, Acid Yellow 23, Treatment of industrial waste water.

Introducción

En la actualidad, los requerimientos ambientales y el crecimiento de los sistemas de gestión ambiental, han generado un cambio de conciencia a nivel industrial, llevando esto a satisfacer las expectativas de los clientes tanto en la calidad de los productos o servicios, como en las formas de producción amigables con el medio ambiente, lo anterior sumado a las regulaciones ambientales, han generado un cambio en la cultura de producción en la cual las pérdidas enormes de materias primas que se desechan a los alcantarillados deben ser recuperadas y reincorporadas al proceso productivo, redundando en beneficios económicos y ambientales. De acuerdo a Boyston [1], "La contaminación es un signo de ineficiencia en la producción industrial", y por lo tanto, la contaminación es dinero que se va por la chimenea, los efluentes y en los residuos.

La descarga de colorantes hidrosolubles, como el amarillo ácido 23, a los cauces produce un cambio en las características fisicoquímicas del agua, generando un gran impacto ambiental al recurso hídrico, como es el aumento de la demanda del oxígeno, sumado a la disminución de la radiación solar incidente a los cuerpos de agua, así como la presencia de sustancias tóxicas para los cuerpos de vida acuática que habitan los cauces receptores. Las membranas de flujo cruzado son una opción tecnológica para la eliminación de los colorantes presentes en las aguas residuales; a pesar de esto, es una tecnología muy poco usada en nuestro medio, y las pocas aplicaciones han derivado en aplicaciones no acertadas [2]. Es importante resaltar, que en Europa la escasez de recursos hídricos los ha obligado a reutilizar el agua que inicialmente se desechaba, principalmente en la industria textil debido a los grandes volúmenes de agua usada en los procesos [3].

Generalidades

Fundamentos de las tecnologías de membranas

Una de las ventajas de la tecnología de membranas es su versatilidad, y por esto ha sido usada en varios tipos de mezclas, ya sea para concentrarlas o diluirlas. Las aplicaciones más comunes son: industrias de alimentos, del papel, de biomedicina, de petroquímica, nuclear, la de separación o purificación de gases (como el helio del gas natural, y el enriquecimiento del oxígeno a partir del aire). Una de las aplicaciones más prometedoras es la recuperación de productos químicos de aguas residuales, como es el caso de los colorantes costosos, o la recuperación de gases de desechos industriales, de los cuales la literatura reporta una gran cantidad de aplicaciones [4].

Una membrana puede definirse como una película delgada que separa dos fases y que actúa como una barrera selectiva al transporte de materia (figura 1). Esta definición incluye las membranas permselectivas e implica que existe una diferencia de potencial químico entre las dos fases, siendo fundamental el comportamiento de la membrana como material funcional en el proceso de separación de materiales [4].

Materiales de membranas de solución

En general las membranas sintéticas pueden elaborarse de un gran número de diferentes materiales: orgánicos (polímeros) e inorgánicos (metales, cerámica, vidrio, etc.) [4].

- *Membranas orgánicas.* Existe una gran variedad de materiales orgánicos que pueden ser utilizados pero por necesidad del proceso y vida de la membrana, en la práctica sólo se utiliza un número limitado, siendo la más usada la celulosa y sus derivados. Estas estructuras hidrofílicas tienen bajo costo, baja tendencia a la absorción. Otras clases importantes de membranas son las poliméricas entre las que se encuentran las poliamidas, las cuales presentan una buena selectividad al permeado y una mejor estabilidad térmica, química e hidrofílica, pero presentando el limitante que el grupo amida tiene una gran sensibilidad a la degradación y por tanto, no pueden tolerar exposiciones, ni siquiera en trazas de cloro. Una clase ampliamente usada de polímeros son las polisulfonas y las poliéstersulfonas, siendo polímeros hidrofílicos y presentando

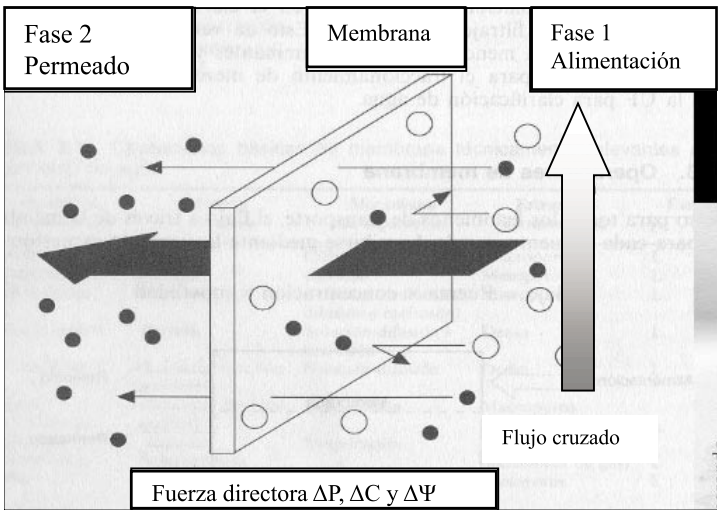

Figura 1 Representación de una membrana permselectiva

una tendencia relativamente alta a la adsorción y con características de estabilidad mecánica, química y térmica. Estas últimas son ampliamente usadas como membranas de ultrafiltración (UF) o como soporte de las membranas "tipo *Composite*", las cuales son membranas que presentan una capa compuesta por dos polímeros, generando esto una mayor estabilidad, tanto mecánica como de selectividad por la capa fina que realiza el proceso de exclusión de sustancias.

- *Materiales inorgánicos.* Los materiales inorgánicos generalmente presentan mayor estabilidad química, mecánica y térmica en comparación con los polímeros orgánicos pero presentan dos desventajas fundamentales: son muy frágiles y de elevado costo. La principal aplicación en la industria química es en el tratamiento de líquidos agresivos, y las membranas cerámicas representan el tipo principal.

Configuración del sistema de membranas

El sistema de operación en la que se disponen las membranas para su utilización se les conoce como módulo. El módulo consta de la membrana, la estructura de soporte de la presión, las puertas de entrada de alimentación y de salida de concentrado y permeado.

- *Módulo placa bastidor.* Está hecho con membranas de cara plana y placas de soporte.
- *Arrollamiento en espiral.* Una envolvente de dos membranas planas encerrando una hoja flexible porosa que funciona como colector de permeado, estando sellada por tres de sus bordes. La alimentación fluye paralela al flujo de permeado.
- *Tubular.* Es la configuración más simple, en la cual una membrana se moldea sobre la pared interior de un tubo de soporte poroso.
- *Fibra hueca.* La fibra está reunida en un haz de varios miles, e incluso millones, de microtúbulos dentro de la carcaza. El flujo de alimentación tiene lugar por dentro de las fibras o bien por fuera de las mismas.

Antecedentes

El *Handbook* de ultrafiltración [5] plantea que Wafilin, en 1983, desarrolló un proceso para la recuperación del colorante índigo de las aguas residuales textiles. El índigo, de una gran demanda en la manufactura del material *Dennim* (vaquero) en la elaboración de los *bluyíns*, tiene un bajo peso molecular para ser recuperado por membranas de UF pero si el índigo es oxidado

puede ser retenido completamente en una membrana de UF. El colorante retenido es luego reducido y llevado nuevamente a la forma soluble para ser reutilizado. Los efluentes residuales que contienen el índigo son fuertemente cargados de color, por lo cual pueden requerir el uso de sistemas tubulares.

Así mismo, Bucley [6], profesor de la Universidad de Natal en Durban (Sudáfrica), ha dicho que recientemente se han fabricado una gran cantidad de colorantes no biodegradables, los cuales permanecen inalterados en los tratamientos de aguas residuales municipales.

La remoción de color de las aguas residuales de las industrias textileras es uno de los mayores retos por su impacto ambiental en los recursos hídricos, como la atenuación de la radiación solar. Las aguas residuales con altas cargas de color y otros productos químicos residuales del proceso de teñido, causan problemas en los sistemas convencionales de tratamiento debido a las grandes cantidades de colores persistentes, pH extremos, temperatura y metales pesados, así como una variación considerable de caudal en el tiempo.

En la Universidad de Génova (Italia), el profesor Mauricci y colaboradores [7] reportaron los resultados obtenidos con varias membranas para el reuso del agua residual textil tratada en una planta piloto. La planta piloto tenía un filtro de arena y una membrana de UF como pretratamiento de las membranas de NF u ósmosis inversa (OI). Las membranas de UF tenían una nueva configuración de módulo, el cual operaba bajo vacío (FLAMEC de material PVDF y 70 Kda) garantizando un permeado constante mientras las configuraciones de los módulos de NF y de OI eran en espiral. El permeado del proceso de OI fue empleado en los procesos de teñido. La retención con la NF presenta valores de recuperación menores que con OI.

El mismo grupo de investigación de Mauricci [8] reportó un análisis técnico y económico de la aplicación de la tecnología de membranas para el tratamiento de aguas residuales textiles y el reciclaje del agua tratada. La investigación se realizó en una planta piloto de tratamiento de aguas residuales. Los efluentes del teñido y de los procesos de acabados se llevan a una planta de lodos activados, con capacidad de tratamiento de 800 L/h, y luego a una filtración con arena gradada y posteriormente a los procesos de UF y OI. El permeado de la OI, que operaba a una presión de 8 bares, con una excelente calidad fue reincorporado al proceso industrial, a las etapas con altos requerimientos como el teñido de colores claros. Los autores hicieron un análisis de inversión y de costos de operación, concluyendo a la factibilidad económica de la tecnología.

Desarrollo experimental

Métodos y materiales

La membrana NF90SR de FILMETC para nanofiltración se empleó para evaluar la remoción del colorante amarillo ácido 23 y valorización del residuo de un efluente industrial. La remoción del colorante se realizó a tres pH y a tres temperaturas, con el fin de determinar la influencia de estos factores en la nanofiltración. Así mismo, se realizó el estudio de la capacidad de purificación del colorante empleando diafiltración en continuo.

La membrana NF90SR es una poliamida tipo TFC, con un diámetro de 2,5″ por un largo de 40″, en configuración en espiral. El vaso de presión empleado fue de fibra de vidrio de soporte hasta 400 psi.

El efluente estudiado fue una descarga residual industrial que contenía el colorante amarillo ácido 23, con altos contenidos de cloruros. El sistema piloto se montó con una bomba marca PROCOM de bajo caudal y alta presión, tubing de 3/8 OD de alta presión, válvulas de globo para el control de la presión y el caudal. Antes de iniciar cada experimento se limpiaba la membrana con agua desmineralizada y se cuantificaba el flujo de permeado normal al agua pura (normal Water permeability-NWP), con lo cual se aseguraba que la membrana estaba en óptimas condiciones y que no sería afectado por residuos o depósitos

de ensayos anteriores. La relación de caudales fue del 15% en el permeado y la presión transmembranal fue de 200 psig. El efluente se depositaba en el tanque de almacenamiento y recirculación, y luego se hacía pasar a través de la membrana mediante bombas tipo centrífugas de alta presión. De los dos efluentes del sistema de membranas, el concentrado fue devuelto al tanque de recirculación y el permeado fue desechado al alcantarillado (figura 2).

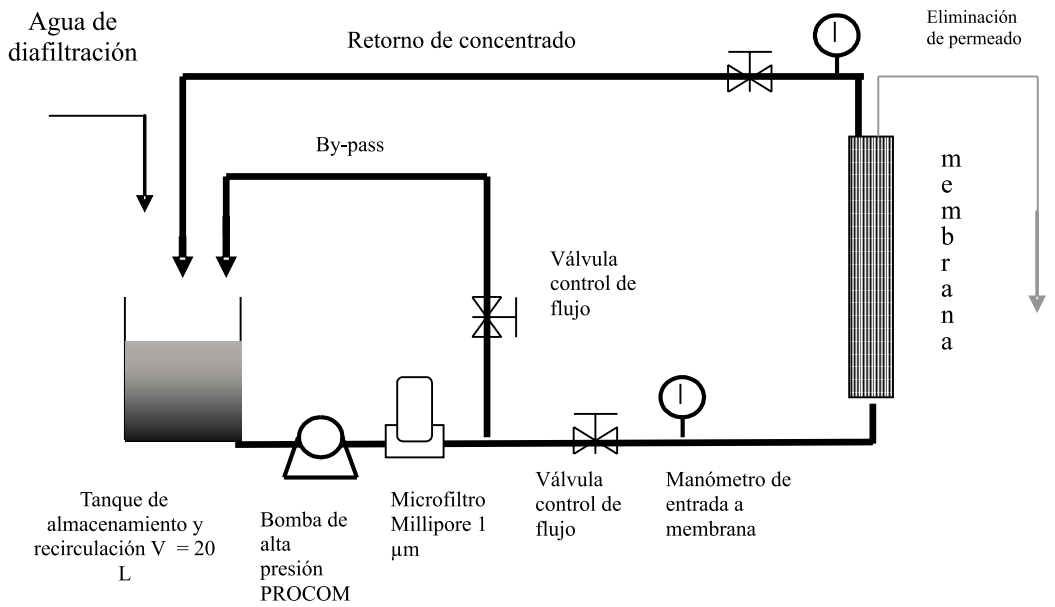

Figura 2 Representación del montaje de sistemas de membranas

Se realizó la cuantificación permanente de los caudales de permeado y concentrado, así como el monitoreo y control de las presiones de alimentación y salida de concentrado. Permanentemente se tomaron muestras tanto del permeado como del concentrado para determinar sólidos, color y cloruros, esto como control de eficiencia de la membrana en la recuperación del colorante.

Se realizó diafiltración continua con agua de acueducto declorada, reponiendo constantemente el agua perdida por el permeado. Este proceso se realizó adicionando de 2,5 a 3,0 veces el volumen inicial de la muestra. Con este procedimiento se buscaba la máxima eliminación de sal del efluente. Luego de la diafiltración se dejaba concentrar hasta que el contenido de sólidos fuera cercano al punto de cristalización con el fin de minimizar costos en la etapa de recuperación del colorante.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se presentan las características fisicoquímicas de la solución residual evaluada.

Tabla 1 Características físico-químicas del efluente residual evaluado

Efluente de colorante evaluado	*Sólidos totales % W/V*	*Colorante % W/V*	*Cloruros % W/V*	*pH*
Descarga coloreada con amarillo ácido 23	8,70-11,07	0,15-1,42	6,7-8,55	7,50-7,90

De la tabla 1 se resalta que a pesar de que el color constituya una fracción mínima de los sólidos totales de la solución, la alta carga de cloruros y los diferentes colorantes descargados generan un efecto de magnificación del color del efluente residual, presentando un alto impacto visual.

Con la membrana NF90SSR se realizó inicialmente la ejecución de un modelo de diseño factorial 3^2 completo por triplicado, en el cual los dos factores analizados fueron el pH y la temperatura a 3 niveles. El pH se evaluó a 4,5, 7,5 y 9,5. La temperatura se evaluó a 15, 25 y 37 ºC. En total se realizaron 9 experimentos por triplicado, lo cual corresponde a 27 experimentos en total.

En la figura 3 se presentan los resultados de las 3 réplicas del experimento realizado con el efluente que ha sido pasado por un filtro prensa durante el proceso de purificación del amarillo ácido 23, a temperatura de 15 ºC.

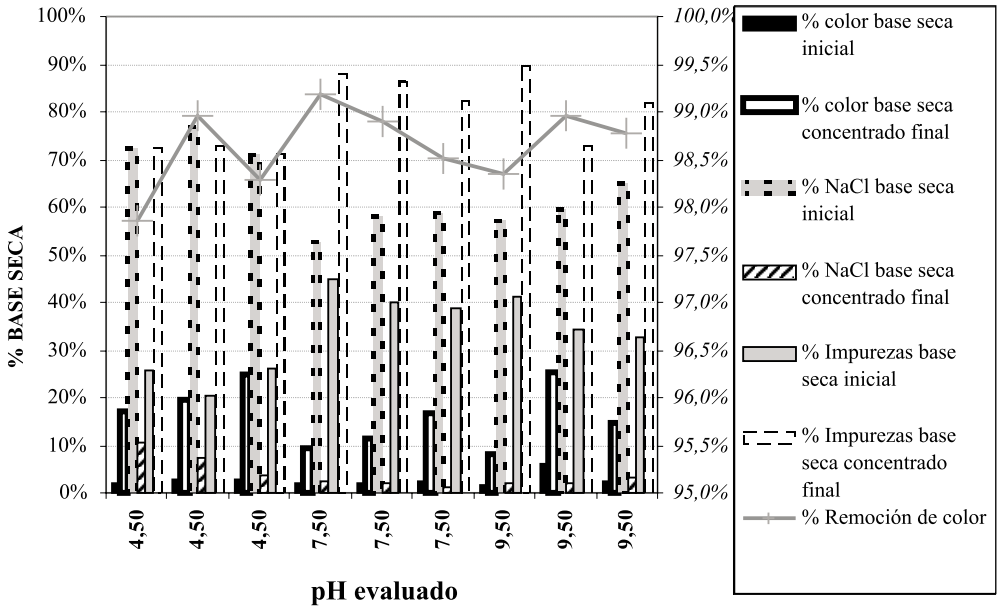

Figura 3 Retención del colorante amarillo ácido 23 por NF a 15 ºC

Se resalta lo siguiente:

- La remoción del colorante fue en promedio de 97,86% a pH 4,5, de 98,87% a pH de 7,5 y de 98,69% a pH de 9,5, a 15 ºC, lo cual demuestra que la retención del colorante es independiente del pH. La membrana NF90SR presentó un alto porcentaje de retención del colorante, con un promedio del 98,64%.
- La purificación, representada por el factor de concentración y enriquecimiento del colorante, fue del 86,55% a pH de 4,5, de 80,9% a pH de 7,5 y de 79,33% a pH de 9,5. Esto demuestra que a pH de 4,5 se presentó una mejor eficiencia en la eliminación de sales.
- A los diferentes pH evaluados, se evidenció que las impurezas debidas a colorantes subsidiarios y materias primas que no reaccionaron no se lograron eliminar por los procesos de filtración con membranas.

En la figura 4 se presentan los resultados de las 3 réplicas del experimento realizado con el efluente del filtro prensa del colorante amarillo ácido 23, a 25 ºC. Se resalta lo siguiente:

- La remoción promedio de colorante fue del 98,23% a pH de 4,5, del 98,58 a pH de 7,50 y del 98,41% a pH de 9,5, por lo cual se puede concluir que la eficiencia en la retención del colorante es 98,4%, a los diferentes pH evaluados.

- La purificación, representada por el factor de concentración de color y el porcentaje de enriquecimiento del colorante fue del 85,29% a pH de 4,5, del 77,88 a pH de 7,50 y del 85,15% a pH de 9,5. Por lo tanto, a los diferentes pH evaluados, la capacidad de purificación del colorante presentó una buena eficiencia, a pesar que a 25 ºC las impurezas debidas a colorantes subsidiarios y materias primas que no reaccionaron, también se concentraron con la membrana.

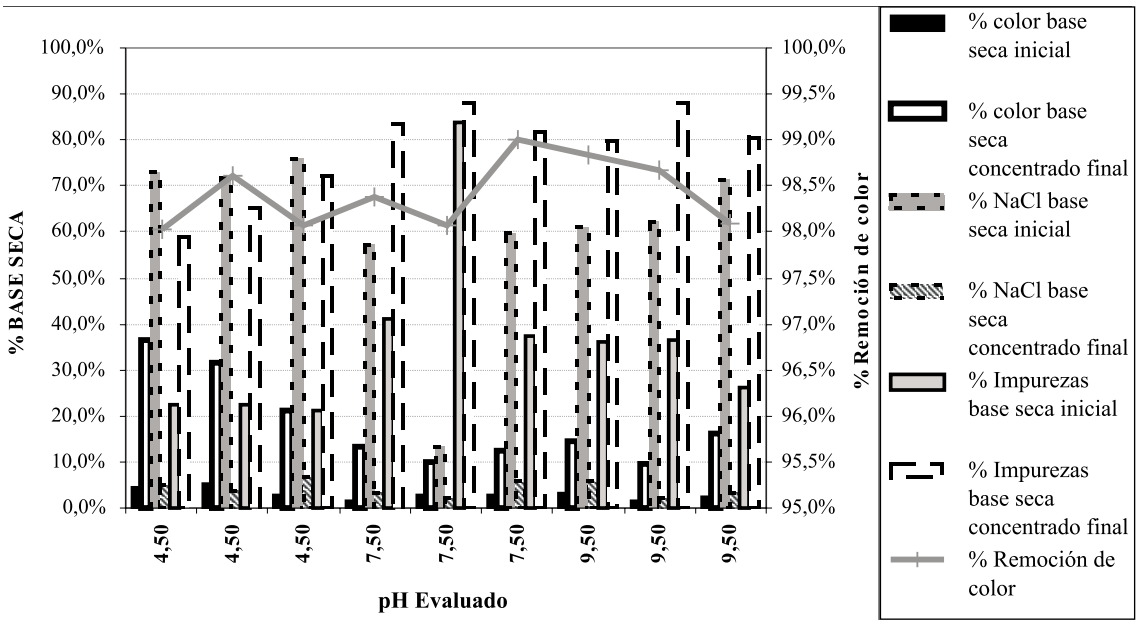

Figura 4 Retención del colorante amarillo ácido 23 por NF a 25 ºC

En la figura 5 se presentan los resultados de las 3 replicas del experimento realizado con el efluente del filtro prensa del colorante amarillo ácido 23, a 37 ºC.

- La remoción promedio del colorante fue del 96,60% a pH de 4,5, del 98,50 a pH de 7,50 y del 98,30% a pH de 9,5.
- La purificación, representada por el factor de concentración del colorante y el porcentaje de enriquecimiento de colorante fue del 87,14% a pH de 4,5, del 85,73 a pH de 7,50 y del 70,09% a pH de 9,5. Por lo tanto, a los diferentes pH evaluados, la capacidad de purificación del colorante presentó una buena eficiencia, a pesar de que a pH de 9,5 y a 37 ºC decrece un poco la capacidad de purificación.

En general, de los experimentos realizados a 15, 25 y 37 ºC y a pH de 4,5, 7,5, y 9,5; con la membrana NF90SR, se resaltan los siguientes aspectos:

- La membrana NF90SR presentó una capacidad de retención del colorante amarillo ácido 23 superior al 98,0%, a todos los pH y las temperaturas evaluadas.
- La purificación del colorante se favoreció a pH de 4,5 ya que la capacidad de enriquecimiento del colorante fue superior al 85%, para los tres casos evaluados, lo cual se explica porque los colorantes ácidos como el amarillo ácido 23, a bajos pH estan cerca a su punto isoeléctrico, que limita la solubilidad de la molécula, redundando en la mejor capacidad de purificación.
- Las otras impurezas del efluente, como materias primas que no reaccionaron y colorantes subsidiarios originados en la reacción, no

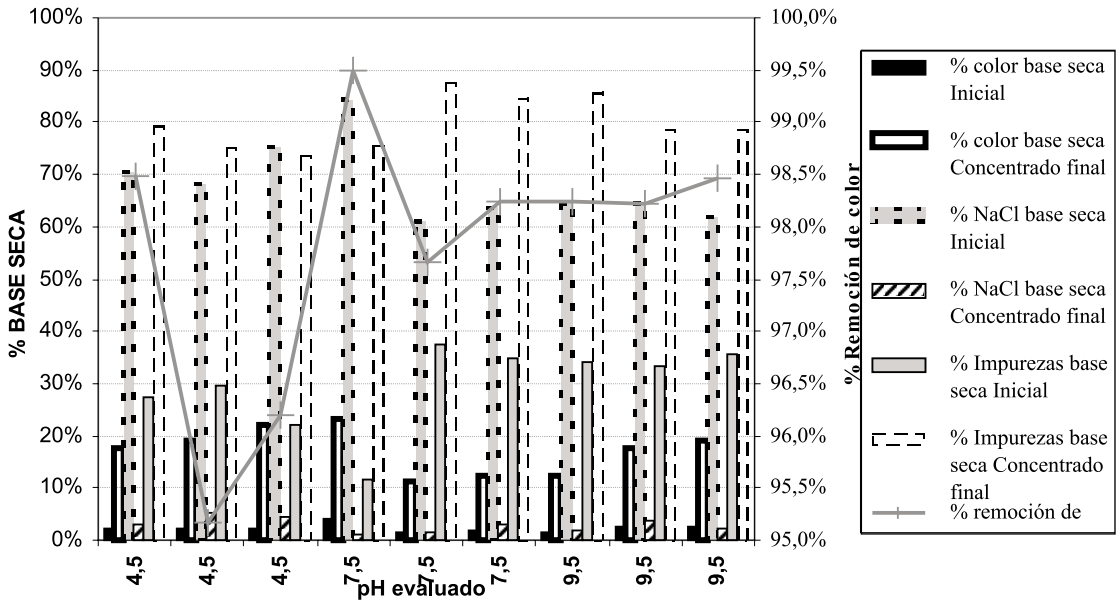

Figura 5 Retención del colorante amarillo ácido 23 por NF a 37 ºC

se eliminaron con la membrana NF90SR, a las temperaturas y pHs ensayados, y al igual que el amarillo ácido 23, estas impurezas de la reacción de síntesis del colorante, también se concentraron. Sin embargó, a 37 ºC la retención del amarillo ácido 23 y de las impurezas es ligeramente menor que a las otras dos temperaturas.

Análisis de viabilidad económica

El análisis económico de viabilidad del tratamiento se fundamenta en los resultados obtenidos de recuperación y capacidad de purificación. Estos fueron calculados partiendo del colorante descargado en el efluente residual frente a la potencialidad de reincorporar estos residuos al proceso productivo.

Modelo de costos $/Batch de agua residual descargada en el caso evaluado

$ inversión inicial	13.604
$ consumo de energía	7.460
$ reposición de membranas	11.161
$ reposición de prefiltros	2.009
$ adición de antiescalante	10.159
$ productos químicos de limpieza	940
$ análisis químicos	45.000
$ mano de obra operación	24.000
$ mano de obra mantenimiento	2.411
Total costos $/ *Batch*	116.743
$ color recuperados/*batch*	249.375

Análisis de beneficios $/Batch residual descargado

La diferencia de $132.632/*batch* permiten visualizar la viabilidad económica para la implementación de sistemas de membranas en la reincorporación de materias primas con valor comercial que actualmente son descargadas como residuos.

Es importante resaltar que en el análisis anterior no se contempla la disminución lograda por carga contaminante retirada del efluente, la cual cada vez se convertirá en un aspecto fundamental al realizar análisis de costo beneficio a nivel industrial.

Conclusiones

Se comprobó la excelente eficiencia de la membrana NF90SR en la remoción del colorante amarillo ácido 23 contenido en las aguas residuales industriales. La remoción promedio del colorante fue superior al 97%. La capacidad de eliminación de sal lograda con el proceso de diafiltración fue significativa, alcanzando una capacidad de enriquecimiento de colorante hasta del 83,34%.

En general, de todas las condiciones analizadas de pH y temperatura no se observó un cambio significativo en la capacidad de retención y purificación del colorante, siendo la capacidad de retención disminuida en el experimento a 37 ºC, explicado esto por el incremento de la solubilidad del colorante, la cual permitía un paso mayor del colorante por la membrana. Esta condición favorecía el paso de los cloruros permitiendo una purificación más rápida, lo cual redundaría en un menor uso de agua de diafiltración.

Si el proceso de diafiltración se realizara por más tiempo y por tanto con más volumen de agua de diafiltración, la capacidad de eliminación de la sal podría ser mayor del 99%, pero se incrementarían los costos operacionales de purificación del efluente.

La tecnología de membranas de nanofiltración es una herramienta tecnológica adecuada en el tratamiento de las aguas cargadas con colorantes hidrosolubles, pues la capacidad de retención del colorante por las membranas de NF90SR fue superior a 98,0%, la cual se debe contemplar tanto como un tratamiento de aguas residuales, como parte constitutiva del ciclo productivo por su potencial de recuperación de materiales de valor significativo.

Se comprobó que las impurezas, colorantes subsidiarios y materia primas que no reaccionaron en el colorante residual, se concentran con la membrana NF90SR, pues estas tienen pesos moleculares similares al del colorante objetivo del proceso. La presencia de esta clase de impurezas requiere la necesidad de la optimización de las etapas de síntesis del colorante, con el fin de obtener mayor pureza del colorante. En el proceso de retención y purificación del colorante amarillo ácido 23, empleando la diafiltración se observó también la concentración de colorantes subsidiarios.

Respecto a la presión de filtración de 200 psig limitada por la bomba empleada, se observa un buen desempeño, tanto en capacidad de retención del colorante, como en la relación alcanzada del flujo entre alimentación y permeado.

La velocidad de flujo cruzado es fundamental para mantener las condiciones de la membrana en buen estado durante el proceso de filtración. En general, se debe lograr que el caudal de flujo cruzado sea lo más alto posible para generar un incremento en el flujo de permeado, presentando un efecto de optimización del proceso en tiempo y calidad de purificación de la solución.

El material polimérico tipo TFC de la membrana NF90SR presentó un excelente desempeño en la retención del colorante hidrosoluble amarillo ácido 23 y en el paso de sales por la diafiltración.

Referencias

1. CEPIS y GTZ. *Impacto ambiental de productos químicos auxiliares usados en la industria textil.* Repamar Argentina. Buenos Aires. 1998. Anexo IV. P. 81.

2. L. F. Thome; L. de las Fuentes; A. Urkiaga; J. Font, *Posibilidades de los procesos de membranas en ingeniería medioambienta*. Ingeniería Química Madrid. Vol. 30. 1998. pp. 137-146.

3. G. Ciardelli, L. Corsi, M. Marcucci, "*Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry"*. Resources, conservation and recycling. Vol. 31. 2000. pp. 189-197.

4. AWWA *Tratamiento del agua por procesos de membranas: principios procesos y aplicaciones*. McGraw-Hill. 1.ª ed. Madrid. 1998. p. 864.

5. CH. Munir, *Ultrafiltration Handbook*. Technomic Publishing Co Inc. 1986.

6. CH. A. Bucley, "*Membrane technology for the treatment of dye house effluents"*. Water Science and Technology. Vol. 25. 1992. pp. 203-209.

7. M. Marcucci, G. Nosenzo, G. Capannelli, D. Ciabatti, G. Ciardelli. "*Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies"*. Desalination. Vol. 138. 2001. pp 75-82.

8. M. Marcucci, G. Nosenzo, G. Capannelli, D. Ciabatti, D. Corrieri, G. Ciardelli, L. Corsi L. "Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membranes technologies*" Desalination*. Vol. 138. 2001. pp. 75-82.