

## **"Life Eco-Degreasing: la recuperación del tensioactivo como objetivo de un desengrase ecológico"**

Autores: A. Ylla-Català (Colomer y Munmany, S.A.), J.Gregori (Curtits Gregori, S.A.), R. Segura (Cognis Iberia, S.L.), J.M. Adzet y X. Marginet (A.I.I.C.A).

### **Resumen:**

**La acción financiera europea LIFE está destinada a la demostración de procesos en fase de implantación preindustrial. Eco-degreasing está estudiando la implementación de un proceso de desengrase acuoso alternativo al nonilfenol etoxilado, introduciendo los conceptos de recuperación y reciclado del tensioactivo utilizado, mediante un proceso de rotura de emulsión del baño de desengrase, extracción selectiva de grasa y tensioactivo y destilación de los disolventes utilizados. La comunicación explica el detalle y los rendimientos obtenidos a nivel piloto de estos procesos, así como el nivel de eficacia en el proceso de desengrase alcanzado en la recirculación del tensioactivo.**

### **QUÉ ES LA ACCIÓN LIFE**

El programa LIFE Environment es una acción financiera promovida por la Comisión Europea para el apoyo de proyectos de demostración relacionados con el medio ambiente. Como tal proyecto de demostración, no implica un grado de innovación importante, pero supone una ayuda para que una tecnología preexistente pero sin un desarrollo industrial amplio se implemente de un modo completo.

### **MOTIVACIÓN DEL PROYECTO**

La evolución histórica del proceso de desengrase de piel pequeña ha pasado del uso de disolvente, principalmente petróleo, a un sistema de emulsión acuosa sólo con tensioactivo, siendo el más eficaz el nonilfenol oxietilado, en concreto con ocho moles de óxido de etileno. Este cambio supuso ya en su momento un avance importante en la sostenibilidad medioambiental del proceso, evitando el vertido al agua residual de cantidades importantes de carga contaminante de baja biodegradabilidad. Sin embargo, este cambio se ha demostrado insuficiente, ante las argumentaciones de presunción de carácter alterador endocrino de los nonilfenoles etoxilados, además de la toxicidad de sus metabolitos de biodegradación. Como resultado, existe una progresiva presión legislativa para la restricción del uso de este tipo de tensioactivo en la industria, de forma que sólo gracias al esfuerzo "in extremis" de Cotance, Cec-Fecur y los curtidores más afectados se consiguió incluir en la directiva europea correspondiente una exención para el desengrase de pieles ovinas siempre que en las aguas residuales del proceso el producto en cuestión sea "completamente eliminado". Sin duda esto es sólo una solución temporal, y la prioridad en la sustitución del nonilfenol etoxilado por otros productos de igual eficacia es clara. Así lo contempla también la recomendación de la Guía de Referencia de Mejores Técnicas Disponibles (BREF) para la industria del curtido en el marco de la directiva IPPC para que se investigue en técnicas sustitutivas ,

y es también indicativo de esta priorización el hecho de que en el 2002, una encuesta realizada por CEC-FECUR a una muestra muy amplia de curtidores españoles, situó entre los seis problemas principales de la tecnología del curtido en España la sustitución del nonilfenol etoxilado en el desengrase.

Esta situación es la que en su día motivó el interés de los participantes en el desarrollo del proyecto, que si bien, como se ha dicho, no incorpora un componente de innovación radical, sí que aborda los puntos clave de la posibilidad de sustitución práctica y exhaustiva del nonilfenol etoxilado en el desengrase ovino:

- La elección de una composición basada en tensioactivos no iónicos de alta biodegradabilidad y no susceptibles de ser alteradores endocrinos con:
  - Eficacia en el desengrase comparable al nonilfenol etoxilado
  - Posibilidad de separación del agua residual por rotura térmica de la emulsión
  - Posibilidad de actuación a temperaturas intermedias
  
- Viabilidad económica de la sustitución por:
  - El nivel de precio del propio producto
  - La posibilidad de uso de una oferta menor en relación al nonilfenol etoxilado
  - La recirculación en proceso del tensioactivo

Para tener una idea de la hasta qué punto puede ser interesante este reciclado, veamos los datos experimentales obtenidos con baños residuales procedentes del desengrase de pieles de doméstico inglés con uno de los tensioactivos ensayados.

<b>Baño desengrase</b>			<b>Pasta grasa después de la rotura de emulsión</b>	
<b>% grasa</b>	<b>% tensioactivo</b>	<b>% agua</b>	<b>% grasa</b>	<b>% tensioactivo</b>
1,60	5,42	87,71	18,10	25,88
1,10	4,38	88,83	14,14	20,18
1,11	4,12	89,19	15,32	20,57
1,13	4,79	87,04	12,98	21,01

Puede observarse que la relación de grasa a tensioactivo en el baño de desengrase es completamente desproporcionada a favor del tensioactivo. Por lo tanto, está plenamente justificado intentar recuperar por lo menos parcialmente ese tensioactivo que permanece en la grasa separada del baño.

De forma que la vía elegida como más plausible para la viabilidad económica es la del reciclado del tensioactivo en el mismo proceso, teniendo como premisa absoluta la consecución de una eficacia suficiente en el desengrase de la piel.

## **ESRUCTURA DEL PROYECTO ECO-DEGREASING**

Las fases del proyecto encaminadas a conseguir los objetivos descritos son:

1. Aseguramiento de la eficacia del poder desengrasante
2. Definición del proceso y su viabilidad a escala laboratorio
3. Selección del desengrasante óptimo
4. Diseño y construcción de prototipo de demostración
5. Escalado semiindustrial del proceso

## **LOS TIPOS DE TENSIOACTIVO**

En un primer momento se seleccionaron dos tensioactivos experimentales alternativos al nonilfenol etoxilado que se utilizaron posteriormente en el estudio, en base a la experiencia de desarrollo de producto de la empresa COGNIS.

Los criterios utilizados en esta selección fueron:

- Disponibilidad comercial de los productos en el futuro.
- Composición en base a alcoholes lineales biodegradables con diverso grado de oxietilenación.

Se descartó la presencia de tensioactivos aniónicos para evitar una excesiva formación de espuma y un peor potencial de rotura térmica de la emulsión, conocida en experiencias previas.

Las dos versiones seleccionadas, mezclas de tensioactivos de las características señaladas anteriormente, de forma que la relación del grado de etoxilación dé teóricamente unas características óptimas de disolución de la grasa en el interior de la piel y de emulsión de ésta en el baño acuoso que sirve de transporte.

Se han considerado las mezclas denominadas Tensioactivo 1 y 2, con características diferentes en cuanto a la temperatura óptima de operación, atendiendo a la posibilidad de que sea necesario trabajar a temperatura elevada (con precurtición previa de la piel) para favorecer la fluidificación de la grasa y en consecuencia la eficacia del proceso en las pieles más difíciles.

## **CARACTERIZACIÓN Y OBTENCIÓN DE LA GRASA**

La fase inicial del proyecto consistió en la extracción y caracterización de la grasa con percloroetileno en máquina industrial cerrada, de la piel considerada como más difícil de desengrasar, por su elevado contenido y por el envejecimiento de la grasa: el doméstico inglés tipo “hoogs” de final de temporada.

Este material –la grasa extraída y purificada- se utilizará para llevar a cabo los ensayos de rotura de emulsión y recuperación de tensioactivo en el laboratorio, reproduciendo de este modo el sistema real a escala “in vitro”.

La grasa purificada se caracteriza según los siguientes parámetros:

- Humedad (exenta)
- Índice de acidez (6 mg KOH/g de grasa o 3% de ácido graso libre)
- Índice de saponificación (193 mg KOH/g)
- Índice de yodo (43,5)
- Insaponificables (1,4%)
- Cromatografía de capa fina (manchas de triglicérido, ácido graso y cérido, menos intensa)
- Composición en ácidos grasos:

Tiempo retención (min)	Compuesto	Fórmula	Área	% Área global
5.259	Ácido cáprico	C10:0	10.97	0.1
8.044	Ácido láurico	C12:0	10.27	0.1
10.713	Ácido mirístico	C14:0	334.16	1.9
11.192	Ácido miristoleico	C14:1	26.44	0.2
12.147	Ácido pentanodioico	C15:0	37.52	0.2
14.198	Ácido palmítico	C16:0	4387.74	25.0
14.672	Ácido palmitoleico	C16:1	435.79	2.5
16.667	Ácido heptadecanoico	C17:0	109.17	0.6
17.331	Ácido cis-10-heptadecanoico	C17:1	104.06	0.6
20.064	Ácido esteárico	C18:0	1946.03	11.1
21.561	Ácido oleico	C18:1n9c	9242.06	52.6
21.694	Ácido eláidico	C18:1n9t	409.99	2.3
23.373	Ácido linoleláidico	C18:2n6t	96.31	0.5
23.573	Ácido linoleico	C18:2n6c	47.36	0.3
26.697	Ácido alfa-linolénico	C18:3n3	32.31	0.2

% compuestos saturados:	39.0
% compuestos insaturados:	
monoinsaturados:	58.2
poliinsaturados:	1.0
% compuestos no identificados:	1.8

## LOS ENSAYOS DE EFICACIA

Se desarrollaron ocho ensayos de desengrase comparativos a escala planta piloto, con dos docenas de pieles en cada ensayo. En estas pruebas se compararon las eficacias entre los dos tensioactivos seleccionados (Tensioactivo 1 y Tensioactivo 2) y el desengrase convencional utilizando nonilfenol etoxilado con una pequeña cantidad de petróleo. El Tensioactivo 1 puede utilizarse tanto a bajas como altas temperaturas,

mientras que el Tensioactivo 2 se considera especialmente aplicable a baja temperatura. Cuando se trabaja a temperatura elevada, se realiza una precurtición previa de las pieles, con formol.

A partir de la experiencia de los curtidores participantes en el proyecto, se establece un protocolo de proceso considerado como habitual, a partir de piel piquelada, y distinguiendo los casos del cordero país y el doméstico inglés como extremos en cuanto a posibilidades de contenido en grasa natural y condicionando por lo tanto la necesidad de intensidad del propio proceso. Así, en el caso de los domésticos ingleses se contempla la necesidad de trabajar en caliente, lo que implica una precurtición, además de la operación en doble baño. No así en el caso del cordero del país.

<b>Etapas</b>	<b>Cordero país</b>	<b>Doméstico inglés</b>
<b>Lavado</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
<b>Primer desengrase, adición en seco de tensioactivo</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
<b>Precurtición</b>	<b>No</b>	<b>1% formol</b>
<b>Neutralización</b>	<b>pH 7-8</b>	<b>pH 7-8</b>
<b>Calentamiento</b>	<b>No</b>	<b>45°C</b>
<b>Segundo desengrase</b>	<b>No</b>	<b>3</b>
<b>Lavados</b>	<b>3</b>	<b>3</b>

Se determina el porcentaje de grasa en piel según la norma IUC-4, antes y después del desengrase, cogiendo ambas muestras de la zona del cuello.

Resultados con el Tensioactivo 1 (pieles doméstico inglés, con un contenido inicial en grasa promedio del 17%)

<b>Proceso</b>	<b>Reposo del piquel (días)</b>	<b>Componentes</b>	<b>% grasa final</b>	<b>Observaciones de las pieles</b>
1	1	NP + Petr Prec. formol	1,04	3 cuellos con zonas grasas
2	1	T1 + Petr Prec. formol	1,64	Todos los cuellos con zonas grasas
3	15	T1 Prec. alt.	0.28	2 pieles con zonas grasas un poco marcadas
4	15	T1 + Petr Prec. alt.	0,46	2 pieles con zonas grasas un poco marcadas
5	1,5	NP + Petr Prec. formol	0.18	2 pieles con zonas grasas un poco marcadas
6	1,5	T1 Prec. alt	2.21	Pieles mal desengrasadas
7	45	T1 Prec. alt	0.26	Bien

8	1,5	T1, Prec. alt + descarnado int.	0.39	2 pieles con zonas grasa un poco marcadas
---	-----	------------------------------------	------	---

Resultados con el Tensioactivo 2 (pieles del país, contenido inicial en grasa: 4% sobre peso seco)

Proceso	Reposo del piquel (días)	Componentes	% grasa final	Observaciones de las pieles
1	21	4 NP + 2 Petr	0,31	Buen desengrase
2	21	6 T2	0,70	Buen desengrase
3	21	6 T2	0,84	Buen desengrase
4	21	6 T2 +2 Petr	0,78	Buen desengrase
5	1,5	4 NP + 2 Petr (Prec)	0.14	Buen desengrase
6	1,5	6 T2	0.31	Buen desengrase
7	1,5	6 T2 (Prec)	0.27	Una piel presenta nódulos de grasa
8	1,5	6 T2 (Prec alt)	0.19	Buen desengrase

Como primera conclusión, se consideran tanto el Tensioactivo 1 en pieles difíciles de doméstico inglés como el Tensioactivo 2 en pieles de país suficientemente eficaces. La dispersión en los resultados se atribuye fundamentalmente a las diferencias en el tiempo de reposo en piquel, que resulta fundamental para un desengrase correcto.

En cuanto a la conveniencia de utilizar un tensioactivo distinto para los dos tipos de piel considerados, se aprecia la versatilidad del Tensioactivo 1 en ambos casos, lo que significa que es efectivo tanto a temperatura baja como intermedia. A partir de esta conclusión, se concentra el desarrollo del proceso de reciclado con el Tensioactivo 1.

La tabla siguiente muestra la comparación de eficacias promedio de los casos principales.

	Eficacia ( % )	% contenido grasa final
<b>Nonilfenol + petróleo</b>	94	0.36
<b>TENSIOACTIVO 1</b>	87	0.73
<b>TENSIOACTIVO 2</b>	80	1.03
<b>Formol + TENSIOACTIVO 1</b>	87	0.67

## LA ROTURA DE EMULSIÓN

A continuación se describen los ensayos de rotura de emulsión “in vitro”, realizados a partir de la preparación de la mezcla grasa/tensioactivo/agua, según las proporciones halladas en las analíticas de baños de los ensayos a nivel planta piloto. Las preparaciones se realizan con la grasa estándar obtenida de la extracción con percloroetileno de pieles domestico inglés tipo “hoogs” fin de temporada.

El protocolo de rotura de emulsión es como sigue:

- Calentamiento de la muestra durante 2 horas a 90°C, con agitación discontinua (cada 10 minutos).
- Transferencia a embudo de decantación y reposo 6 horas.
- Separación de fases por decantación:
  - Inferior: agua y sales
  - Superior: grasa + tensioactivo + agua (Pasta Grasa)

En todos los ensayos efectuados con este protocolo, la separación es satisfactoria, independientemente del pH aplicado.

Valores de DQO de los baños residuales antes y después de la rotura de emulsión, a pH 7, para los tipos de baño provenientes del desengrase de doméstico inglés (A) y cordero del país (B):

		DQO antes Rotura emulsión (ppm O <sub>2</sub> )	DQO Después de rotura emulsión (ppm O <sub>2</sub> )	DQO reducción (%)
<b>Nonilfenol 8MOE</b> (referencia)	<b>N-A</b>	162000	25500	84
	<b>N-B</b>	107000	36000	66
<b>Tensioactivo 1</b>	<b>T1-A</b>	141000	8500	94
	<b>T1-B</b>	109000	7500	93
<b>Tensioactivo 2</b>	<b>T2-A</b>	125500	14000	89
	<b>T2-B</b>	71500	13500	81

Como conclusión, puede decirse que la rotura de emulsión es más eficaz en el caso del Tensioactivo 1, ya que se obtienen valores inferiores de DQO. Este resultado apoya la decisión de seleccionar este tensioactivo como sustrato ideal para desarrollar el resto del estudio.

Composición de la pasta grasa obtenida (Tensioactivo 1):

- 13 % Grasa
- 26 % Tensioactivo
- 6,5 % NaCl
- 54,5 % Agua

Se ha comprobado que una concentración elevada de sal dificulta la rotura de la emulsión. Por ello se aconseja realizar en todos los casos (incluso en cordero del país) el proceso con precurtición, para evitar al máximo el uso de sal en el proceso.

## LA SEPARACIÓN DE LA GRASA Y EL TENSIOACTIVO UTILIZANDO EL MÉTODO PANZER NIEBUER

Los ensayos se realizan sobre las mezclas grasa/tensioactivo preparadas en el laboratorio.

Extracción del tensioactivo:

- Para conocer el porcentaje exacto de agua, se realiza un análisis Dean-Stark de destilación azeotrópica con tolueno.
- Una vez conocido este parámetro, se realiza la extracción con volúmenes iguales de heptano y etanol al 70%. De este modo, la fase superior heptánica contiene la grasa y la fase inferior hidroalcohólica el tensioactivo.
- Las proporciones de trabajo son de 40 g de pasta grasa seca por 50 ml de heptano y 50 ml de etanol al 70%

Las siguientes tablas muestran la eficacia del proceso de extracción.

Nonilfenol sin adición de ácido.

	% teórico	% recogido por análisis
Agua	55	54,86
Grasa	10	10,37
Tensioactivo	35	29,46

Nonilfenol con adición de ácido fórmico al 85%, 1% respecto a la cantidad de etanol/agua.

	% teórico	% recogido por análisis
Agua	55	54.73
Grasa	10	9.69
Tensioactivo	35	37.26

Tensioactivo 1 sin adición de ácido.

	% teórico	% recogido por análisis
Agua	59.1	62.21
Grasa	10.0	11.16
Tensioactivo	25.0	21.13

Tensioactivo 1 con adición de ácido.

	% teórico	% recogido por análisis
Agua	50.5	54.02
Grasa	10.0	11.48
Tensioactivo	32.0	27.93

Las diferencias en porcentaje observadas en todos los casos indican una pérdida de tensioactivo en la recuperación, lógica por su mayor solubilidad en ambas fases. Se observa también que la variación en la acidez no garantiza una eficacia de separación superior, por lo que se opta por el proceso sin acidificación por no introducir más elementos en el proceso. Esta recuperación en el Tensioactivo 1 es algo peor de la que se obtendría con el nonilfenol etoxilado, pero su eficacia en cuanto al rendimiento se sitúa entre el 85 y el 95%, por lo que se considera suficientemente buena, ya que la pureza del mismo es prácticamente total, estimada en más del 95% en la mayoría de casos ensayados.

## CONTINUACIÓN DEL PROYECTO

El proyecto Life “Eco-degreasing” se encuentra en estos momentos en su fase de construcción de la planta piloto de recuperación del tensioactivo utilizado, para posteriormente poder demostrar a escala industrial la viabilidad del reciclado del citado producto.

Para descartar la viabilidad del reciclado directo de la mezcla tensioactivo/grasa procedente de la rotura de emulsión, una vez conocida la proporción de la mezcla, ampliamente favorable al tensioactivo, se procedió al estudio en planta piloto de un nuevo proceso comparativo, evaluando la eficacia del desengrase con Tensioactivo 1, Nonilfenol etoxilado y la Pasta Grasa procedente de la rotura de emulsión, en los tres casos a igualdad de materia activa de tensioactivo ofertada (7.13% en total).

Marca piel	Contenido de grasa en % antes desengrase	Contenido de grasa en % después desengrase
Tensioactivo 1	13,95	0,47
Nonilfenol etoxilado	11,29	0,37
Pasta grasa	15,25	7,60

Datos de los baños residuales:

	pH	NaCl en ppm	NaCl en %	DQO en ppm de O <sub>2</sub>
Baño de las pieles marcadas con T1	7,97	66.600	6,40	108.000
Baño de las pieles marcadas con NP	7,98	67.800	6,51	92.000
Baño de las pieles marcadas con PG	7,86	70.700	6,80	169.000

Solución de salmuera y pasta sobrenadante después de la rotura de la emulsión del baño residual

	Pasta grasa			Solución salmuera		
	% agua	% grasa	% tensoactivo	pH	DQO en ppm de O <sub>2</sub>	% Reducción de la DQO
Pasta grasa de T1	63,3	10,3	22,0	8,09	8.400	92
Pasta grasa de NP	67,0	8,4	21,6	8,10	8.900	90
Pasta grasa de PG	42,7	30,3	15,9	7,98	9.900	94

A partir de los resultados obtenidos se concluye que no es factible la reutilización directa de la pasta grasa, sin previa separación del tensoactivo, para el desengrase de pieles de doméstico inglés, a causa del bajo nivel de eficacia conseguido, en el orden del 50%.

## CONCLUSIONES PARCIALES DEL PROYECTO

La sustitución eficaz del nonilfenol etoxilado por productos basados en alcoholes grasos etoxilados es posible, incluso en los tipos de piel más difíciles. La reducción del contenido en grasa natural supera el 90%.

La separación de la mezcla grasa-tensoactivo en el baño residual de desengrase es posible tanto en el caso del nonilfenol como en el del nuevo producto propuesto, preferiblemente en condiciones de salinidad moderada, lo que implica trabajar siempre que sea posible con un proceso de desengrase con precurtición, aunque el contenido en grasa de la piel no lo exija imperativamente. El rendimiento de este proceso puede superar el 90%.

A pesar de que la pasta grasa obtenida en la rotura de la emulsión contiene una elevada proporción de tensoactivo, su reciclado directo no es posible, ya que la pérdida de eficacia del proceso es muy importante (rendimiento del desengrase del orden del 50%). La recuperación del tensoactivo purificado es buena a escala laboratorio, con recuperaciones del orden del 85 al 95% según los casos, por lo que la viabilidad del proceso de reciclado parece asegurada, a falta de las verificaciones a escala semiindustrial.