



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

Máster en Ingeniería  
Hidráulica y Medio  
Ambiente

---

Título del Trabajo Fin de Máster:

***CARACTERIZACIÓN Y TRATAMIENTO  
MEDIANTE MEMBRANAS DE LAS  
AGUAS RESIDUALES DE  
DESENCALADO DE UNA INDUSTRIA  
DE CURTIDOS PARA SU  
REUTILIZACIÓN***

Intensificación:

***TRATAMIENTO DE AGUAS***

Autor:

***GALLEGO MOLINA, ANGÉLICA DEL  
CARMEN***

Director/es:

***DR. MENDOZA ROCA, JOSÉ ANTONIO***

***DR. AGUADO GARCÍA, DANIEL***

Fecha: SEPTIEMBRE, 2011



Título del Trabajo Fin de Máster:

**CARACTERIZACIÓN Y TRATAMIENTO MEDIANTE MEMBRANAS DE LAS AGUAS RESIDUALES DE DESENCALADO DE UNA INDUSTRIA DE CURTIDOS PARA SU REUTILIZACIÓN**

Autor: **GALLEGO MOLINA, ANGÉLICA**

Tipo	A <input type="checkbox"/> B <input checked="" type="checkbox"/>	Lugar de Realización	VALENCIA
Director	<b>JOSÉ ANTONIO MENDOZA ROCA</b>	Fecha de Lectura	<b>SEPT, 2011</b>
Codirector1	<b>DANIEL AGUADO GARCÍA</b>		
Codirector2			
Tutor	<b>JOSÉ ANTONIO MENDOZA ROCA</b>		

**Resumen:**

*La industria de curtido, para convertir la piel de animales en cuero como material robusto y resistente a la putrefacción, produce gran cantidad de residuos líquidos de alta carga contaminante. Una de las etapas previas a la curtición en sí de las pieles, es el desencalado, que tiene como objetivo eliminar agentes adicionados anteriormente para la eliminación del pelo, como la cal y los sulfuros. En esta etapa, se estima que se generan aguas residuales alrededor de 1 a 4 m<sup>3</sup>/t de piel cruda, con altos valores de demanda química de oxígeno, sólidos suspendidos y totales, sales, sulfuros y elevada concentración de nitrógeno.*

*Con este trabajo se pretende minimizar los impactos ambientales del desencalado, buscando alternativas de reutilización de sus efluentes, para ahorrar costes y contribuir con la sostenibilidad del sector. Para conseguir este objetivo, se han aplicado las tecnologías de membranas de ultrafiltración y microfiltración, ampliamente utilizadas en el tratamiento de las aguas, ya que son técnicas que no requieren la adición de productos químicos, producen efluentes de alta calidad y su consumo energético es bajo. Este estudio parte con la caracterización de los tres tipos de aguas residuales provenientes del proceso desencalado de una empresa de curtidos, las cuales varían de acuerdo con el agente desencalante utilizado, que pueden ser sales de amonio, dióxido de carbono o la combinación de ambos. Se profundiza en la reutilización de los efluentes donde se utiliza el dióxido de carbono como agente desencalante, por considerarse una tecnología más limpia para el sector. Dentro de este contexto, conjuntamente con la aplicación de membranas, se evalúan diversas opciones de pre-tratamiento como la coagulación-floculación y la precipitación selectiva de proteínas. Con la aplicación de membranas para el agua residual del baño de desencalado (utilizando dióxido de carbono como agente desencalante), se logra la reducción de la DQO del 50%, del nitrógeno total 33% y de la turbidez 99,2% tras haber seleccionado la membrana y la presión transmembranal de trabajo. Por último se verifica la viabilidad de la reutilización del permeado en el mismo proceso de desencalado, destacándose que no hubo alteraciones en la calidad final del producto, es decir, que la piel desencalada con el permeado de la membrana cumple con los requerimientos técnicos, comprobándose por el aspecto de la piel y por la prueba de fenoltaleína.*



**Resumen en inglés.**

*Process carried out in a tannery is devoted to convert animal skin into leather, as resistant material to putrefaction. Tanneries produce large quantities of liquid waste with high pollution load. One of the previous stages to the tanning of the hides is the deliming. Its objective is to remove chemicals previously added for hair removal, such as lime and sulfides. In this stage, it is estimated that between 1 a 4 m<sup>3</sup> wastewater per ton of raw hide is generated, with high values of chemical oxygen demand COD, suspended and total solids, salts, sulfides and high nitrogen concentration.*

*This study aims to minimize the environmental impacts of deliming, looking for alternatives for effluents reuse, to save costs and to contribute to the sector sustainability. To achieve this objective, membranes technologies such as ultrafiltration and microfiltration have been applied. They are widely used in water treatment because these techniques do not require the addition of chemicals and produce high quality effluents. Besides, energy consumption is low. This research begins with the characterization of three types of wastewater from the deliming process of a tannery company. Their characteristics vary according to the used deliming chemical, which may be ammonium, carbon dioxide or a combination of both. We focused in the reuse of effluents from a process where carbon dioxide is used as deliming chemical because it is considered a cleaner technology for the sector. In this context, jointly with the application of membranes, various pre-treatments options are examined, such as the coagulation-flocculation and selective precipitation of proteins. With the application of membranes for deliming residual baths (using carbon dioxide as an deliming agent), a reduction of 50% of COD, 33% of total nitrogen and 99,2% of turbidity is achieved, after having selected the membrane and the operating transmembrane pressure.*

*Finally, we verified the feasibility of reusing the permeate in the same deliming process, pointing out that there were no alterations in the final product quality. It means that the delimed skin with membrane permeate satisfies the technical requirements, checked by the skin appearance and the phenolphthalein test*

**Palabras clave:**

*Desencalado, curtidos, microfiltración, ultrafiltración  
Deliming, tanning, microfiltration, ultrafiltration*

*Dedico este trabajo a mi madre y a mi abuelita,  
gracias a ellas, soy quien soy, hoy en día.*



## **AGRADECIMIENTOS**

Si tuviera que enumerar a todos los que han hecho posible este trabajo, la lista sería innumerable, pues muchos me han apoyado.

Doy gracias primeramente a Dios, a quien considero mi padre, guía y bienhechor.

A mi familia y amigos, que en la distancia, desde mi país Colombia, me han brindado su apoyo incondicional.

A mi tutor José Antonio, quien me dio la oportunidad de trabajar con él, su confianza y su ayuda han sido fundamentales para mí. De igual manera a Daniel Aguado, que ahora es profesor y padre.

A José, quien ha sido como mi padre aquí en España y Ana, su esposa, quienes me dieron la mano en los momentos en que más lo necesité.

A Marcela, Paco, Gema, Ángel, Alexandra, Rosita, Mariela, compañeros y amigos de estudio, que siempre me han animado a seguir adelante, así como a mis compañeros de laboratorio, que día a día estuvimos compartiendo experiencias, María José, Ester, Maricarmen, Eva, Yeny, Sdenka, Giovanni, José Luis, Ana y Elena.



## TABLA DE CONTENIDO

1.	OBJETO .....	1
2.	JUSTIFICACIÓN.....	3
3.	SECTOR INDUSTRIAL DE LA CURTICIÓN .....	5
3.1	SECTOR DE LA CURTICIÓN EN EUROPA.....	5
3.2	SECTOR DE LA CURTICIÓN EN ESPAÑA .....	6
4.	ETAPAS DE UN PROCESO CONVENCIONAL DE CURTIDO .....	7
5.	PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LA INDUSTRIA DE CURTIDOS .....	11
6.	PROCESOS DE MEMBRANA .....	19
6.1	GENERALIDADES .....	19
6.2	VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA .....	20
6.3	MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN (UF) Y MICROFILTRACIÓN (MF) .....	21
6.4	DIFERENTES TIPOS DE MÓDULOS Y DE MEMBRANAS.....	22
6.5	DESCRIPCIÓN DE FENÓMENO DE TRANSPORTE A TRAVÉS DE LA MEMBRANA 25	
7.	APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA A EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE CURTIDOS.....	29
8.	PROCESO DE DESENCALADO .....	31
8.1	TEORÍA DEL DESENCALADO.....	31
8.2	AGENTES DE DESENCALADO UTILIZADOS .....	32
8.3	CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES DEL DESENCALADO .....	34
8.4	REACCIONES QUÍMICAS Y PRINCIPALES EFECTOS AMBIENTALES DEL USO DE SALES AMÓNICAS .....	35
8.5	REACCIONES QUÍMICAS Y PRINCIPALES EFECTOS AMBIENTALES DEL USO DEL DIÓXIDO DE CARBONO .....	37
9.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	43
9.1	CARACTERIZACIÓN.....	44
9.2	ESTUDIO DE OPCIONES DE PRE-FILTRADO .....	46
9.3	ESTUDIO EXPERIMENTAL CON MEMBRANAS.....	46

9.4	ESTUDIO DE OPCIONES DE PRE-TRATAMIENTO .....	53
9.5	REUTILIZACIÓN .....	55
10.	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN .....	61
11.	RESULTADOS DE OPCIONES DE PRE-FILTRADO.....	65
12.	RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA .....	69
12.1	RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA MEMBRANA: 150 kDa .....	69
12.2	RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA MEMBRANA: 10 kD .....	79
12.3	RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA MEMBRANA: 0,1 $\mu\text{m}$ .....	83
12.4	COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN CON EL USO DE MEMBRANAS .....	93
12.5	COMPARACIÓN DE DENSIDAD DE FLUJO DE PERMEADO .....	95
12.6	ANÁLISIS DE ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS .....	96
12.7	COMPARACIÓN DE PERMEABILIDAD DE LAS MEMBRANAS.....	101
13.	RESULTADO DE OPCIONES DE PRE-TRATAMIENTO.....	105
13.1	RESULTADOS DEL ESTUDIO DE SEDIMENTABILIDAD .....	105
13.2	RESULTADO DE LA COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN-SEDIMENTACIÓN	106
13.2	RESULTADOS DE LA PRECIPITACIÓN SELECTIVA DE PROTEÍNAS.....	111
14.	REUTILIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL DEL DESENCALADO .....	115
14.1	CARACTERIZACIÓN .....	116
14.2	TEST DE JARRA .....	116
14.3	PRECIPITACIÓN SELECTIVA DE PROTEÍNAS.....	119
14.4	ESTUDIO DE TAMAÑO DE SÓLIDOS .....	120
14.5	RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE LA PRESIÓN DE TRABAJO .	122
14.6	RESULTADOS DE LA OBTENCIÓN DE PERMEADO.....	137
14.7	RESULTADOS DE LA UTILIZACIÓN DEL PERMEADO EN EL PROCESO DESENCALADO .....	138
15.	CONCLUSIONES.....	143
	BIBLIOGRAFÍA.....	147

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Consumo de agua para un proceso convencional de curtición Fuente: Guía de las MTD en España del sector curtidos. Octubre 2003. ....	13
Tabla 2. Valores de carga contaminante para un proceso convencional de cueros vacunos salados curtidos al cromo. Fuente: World Leather, noviembre 1996.....	17
Tabla 3. Valores de carga contaminante para un proceso convencional de cueros ovinos sin lana curtidos al cromo. Fuente: Guía de las MTD en España del sector curtidos. Octubre 2003.....	18
Tabla 4. Fuerzas impulsoras de diferentes procesos .....	19
Tabla 5. Carga contaminante del desencalado. Fuente: Andhra Pradesh Pollution Control Board, Cleaner Production Cell. Publication124, April 2005.....	34
Tabla 6. Riesgos a la salud por concentración de ácido sulfhídrico. Fuente: Química técnica de tenería. Editorial Igualada 1985 .....	40
Tabla 7. Descripción de equipos de medición.....	45
Tabla 8. Procedimiento de análisis.....	46
Tabla 9. Características generales de la membrana de 10 kDa y 0,1 $\mu\text{m}$ .....	52
Tabla 10. Características generales de la membrana de 150 kDa .....	53
Tabla 11. Tabla de resultados de caracterización inicial .....	61
Tabla 12. Resultados de Caracterización inicial y después de utilizar malla de 150 $\mu\text{m}$ . Muestra Foulard .....	65
Tabla 13. Resultados de caracterización inicial y después de utilizar malla de 150 $\mu\text{m}$ . Muestra Sanotan.....	65
Tabla 14. Resultados de caracterización inicial y después de utilizar papel de filtro. Muestra Foulard .....	66
Tabla 15. Resultados de caracterización inicial y después de utilizar papel de filtro. Muestra Sanotan .....	66
Tabla 16. Concentración de sólidos retenidos en cada filtro.....	66
Tabla 17. Porcentaje de sólidos retenidos en cada filtro .....	67
Tabla 18. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membranas – Muestra Cuellos .....	69
Tabla 19. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 150kDa (Antes de ser utilizada con la muestra Cuellos).....	70
Tabla 20. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Cuellos - membrana 150 kDa .....	71

Tabla 21. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 150kDa (Después de ser utilizada con la muestra Cuellos).....	72
Tabla 22. Caracterización de permeado - Muestra Cuellos - Membrana 150 kDa.....	72
Tabla 23. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membranas - Muestra Foulard .....	73
Tabla 24. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 150kDa (Antes de ser utilizada con la muestra Foulard).....	73
Tabla 25. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Foulard - membrana 150 kDa .....	74
Tabla 26. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 150kDa (Después de ser utilizada con la muestra Foulard).....	75
Tabla 27. Caracterización de permeado - Muestra Foulard - Membrana 150 kDa .....	76
Tabla 28. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membranas - Muestra Sanotan.....	76
Tabla 29. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 150kDa (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan) .....	77
Tabla 30. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Sanotan - membrana 150 kDa .....	78
Tabla 31. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 150kDa (Después de ser utilizada con la muestra Sanotan) .....	78
Tabla 32. Caracterización de permeado - Muestra Sanotan - Membrana 150 kDa.....	79
Tabla 33. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 10kDa (Antes de ser utilizada con las muestras).....	80
Tabla 34. Caracterización de permeado - Muestra Cuellos - Membrana 10 kDa.....	81
Tabla 35. Caracterización de permeado - Muestra Foulard - Membrana 10 kDa .....	81
Tabla 36. Caracterización de permeado - Muestra Sanotan- Membrana 10 kDa.....	82
Tabla 37. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 10kDa (Después de ser utilizada con las muestras).....	82
Tabla 38. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membranas – Muestra Cuellos .....	83
Tabla 39. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 0,1 $\mu\text{m}$ (Antes de ser utilizada con la muestra Cuellos).....	84
Tabla 40. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Cuellos - membrana 0,1 $\mu\text{m}$ .....	85

Tabla 41. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 0,1 µm (Después de ser utilizada con la muestra Cuellos).....	85
Tabla 42. Caracterización de permeado - Muestra Cuellos - Membrana 0,1 µm.....	86
Tabla 43. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membrana 0,1 µm – Muestra Foulard .....	86
Tabla 44. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 0,1 µm (Antes de ser utilizada con las muestra Foulard) .....	87
Tabla 45. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Foulard - membrana 0,1µm	88
Tabla 46. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 0,1 µm (Después de ser utilizada con la muestra Foulard) .....	89
Tabla 47. Caracterización de permeado - Muestra Foulard - Membrana 0,1 µm.....	89
Tabla 48. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membrana 0,1 µm – Muestra Sanotan.....	90
Tabla 49. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 0,1 µm (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan) .....	90
Tabla 50. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Sanotan - membrana 0,1µm	91
Tabla 51. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 0,1 µm (Después de ser utilizada con la muestra Sanotan) .....	92
Tabla 52. Caracterización de permeado - Muestra Sanotan - Membrana 0,1 µm .....	93
Tabla 53. Resultados de caracterización de la muestra Cuellos con/sin procesos de membrana	93
Tabla 54. Resultados de caracterización de la muestra Foulard con/sin procesos de membrana	93
Tabla 55. Resultados de caracterización de la muestra Sanotan con/sin procesos de membrana	94
Tabla 56. Cálculo de resistencias con la membrana de 150kDa .....	97
Tabla 57. Cálculo de resistencias con la membrana de 0,1µm.....	99
Tabla 58. Permeabilidad inicial y final de la membrana 150 kDa con cada muestra.....	102
Tabla 59. Permeabilidad inicial y final de la membrana 10 kDa con las muestras .....	102
Tabla 60. Permeabilidad inicial y final de la membrana 0,1 µm con cada muestra .....	102
Tabla 61. Caracterización de la muestra Sanotan antes del test de jarra .....	106
Tabla 62. Determinación de la dosis óptima del coagulante (cloruro férrico). Muestra Sanotan	107
Tabla 63. Caracterización del sobrenadante de Sanotan con cloruro férrico a 200 y 400 ppm.	109
Tabla 64. Resultados de turbidez y V <sub>30</sub> con sulfato de aluminio. Sanotan.....	110

Tabla 65. Resultados de la caracterización del sobrenadante de la precipitación selectiva de proteínas. Muestra Sanotan.....	112
Tabla 66. Resultados del test de jarra con adición de ácido. (Sanotan).....	112
Tabla 67. Resultados de Turbidez del test de jarra con adición de ácido. (Sanotan) .....	113
Tabla 68. Comparación de la caracterización de la muestra nueva y la anterior de Sanotan ....	116
Tabla 69. Resultados del nuevo test de jarra con cloruro férrico .....	117
Tabla 70. Determinación de la dosis óptima de polielectrolito .....	117
Tabla 71. Caracterización del sobrenadante de Sanotan con 200 ppm de cloruro férrico y 1ppm de polielectrolito .....	118
Tabla 72. Caracterización del sobrenadante de Sanotan con ácido clorhídrico .....	119
Tabla 73. Cantidad de sólidos retenidos en filtro de 8 y 5 micras.....	120
Tabla 74. Porcentaje de sólidos retenidos en filtro de 8 y 5 micras. ....	120
Tabla 75. Informe granulométrico de la muestra Sanotan en número de partículas .....	121
Tabla 76. Informe granulométrico del filtrado de 5 $\mu\text{m}$ en número de partículas. (Sanotan) ...	121
Tabla 77. Informe granulométrico del filtrado de 8 $\mu\text{m}$ en número de partículas. (Sanotan) ...	122
Tabla 78. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membrana 0,1 $\mu\text{m}$ – 0,5 bar – Sanotan.....	123
Tabla 79. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones antes de ser utilizada a 0,5 bar- ( Sanotan) .....	123
Tabla 80. Cálculo de densidad de flujo de permeado de Sanotan a 0,5 bar .....	124
Tabla 81. Caracterización del permeado de Sanotan - 0,5 bar de Presión.....	127
Tabla 82. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membrana 0,1 $\mu\text{m}$ – 1 bar – Sanotan .....	127
Tabla 83. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones antes de ser utilizada a 1 bar - ( Sanotan) .....	128
Tabla 84. Cálculo de densidad de flujo de permeado de Sanotan a 1 bar .....	129
Tabla 85. Caracterización del permeado de Sanotan - 1 bar de Presión.....	131
Tabla 86. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membrana 0,1 $\mu\text{m}$ – 1,5 bar – Sanotan.....	132
Tabla 87. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones antes de ser utilizada a 1,5 bar - ( Sanotan) .....	132

Tabla 88. Cálculo de densidad de flujo de permeado de Sanotan a 1,5 bar .....	133
Tabla 89. Caracterización del permeado de Sanotan – 1,5 bar de Presión.....	136
Tabla 90. Comparación de caracterización a diferentes presiones – Sanotan .....	136

## LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Esquema de la etapa de Ribera .....	7
Ilustración 2. Esquema de la etapa de curtición .....	8
Ilustración 3. Esquema de la etapa de post-curtición .....	9
Ilustración 4. Esquema de la etapa de acabado .....	10
Ilustración 5. Entradas y salidas de un proceso convencional de curtición.....	14
Ilustración 6. Filtración tangencial .....	20
Ilustración 7. Esquema de una membrana.....	22
Ilustración 8. Esquema de un módulo plano .....	23
Ilustración 9. Esquema de un módulo espiral.....	23
Ilustración 10. Esquema de módulo tubular y multicanal .....	24
Ilustración 11. Esquema de funcionamiento de módulo de fibra hueca o capilar .....	25
Ilustración 12. Evolución de la densidad de flujo de permeado a través del tiempo.....	26
Ilustración 13. Entradas y salidas del proceso de desencalado.....	35
Ilustración 14. Comportamiento del pH con el uso de sales de amonio y dióxido de carbono. Fuente: JALCA, Volumen 85, 1990.....	38
Ilustración 15. Solubilidad del dióxido de carbono en agua Vs Presión y Temperatura. Fuente: JALCA, Volumen 85, 1990.....	39
Ilustración 16. Relación entre la formación de H <sub>2</sub> S y el pH. Fuente: JALCA, Volumen 85, 1990.....	40
Ilustración 17. Formación de H <sub>2</sub> S durante el desencalado. Fuente: JALCA, Volumen 85, 1990 .....	41
Ilustración 18. Esquema de funcionamiento del equipo.....	50
Ilustración 19. Proceso de membrana.....	51
Ilustración 20. Módulo plano Rayflow.....	51
Ilustración 21. Equipo para la determinación de tamaño de partícula: Mastersizer 2000.....	57

Ilustración 22. Proceso de descalcado utilizando sales amónicas .....	62
Ilustración 23. Proceso de descalcado utilizando dióxido de carbono .....	63
Ilustración 24. Permeabilidad inicial de membrana 150kDa (Antes de ser utilizada con la muestra Cuellos) .....	70
Ilustración 25. Densidad de flujo de permeado de la muestra Cuellos - membrana 150 kDa.....	71
Ilustración 26. Permeabilidad inicial de la membrana 150 kDa. (Antes de ser utilizada con la muestra Foulard) .....	74
Ilustración 27. Densidad de flujo de permeado de la muestra Foulard - membrana 150 kDa.....	75
Ilustración 28. Permeabilidad inicial de la membrana 150 kDa. (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan).....	77
Ilustración 29. Densidad de flujo de permeado de la muestra Sanotan - membrana 150 kDa .....	78
Ilustración 30. Permeabilidad inicial de la membrana 10 kDa. (Antes de ser utilizada con las muestras) .....	80
Ilustración 31. Permeabilidad inicial de la membrana 0,1 $\mu$ m. (Antes de ser utilizada con la muestra Cuellos) .....	84
Ilustración 32. Densidad de flujo de permeado de la muestra Cuellos - membrana 0,1 $\mu$ m .....	85
Ilustración 33. Permeabilidad inicial de la membrana 0,1 $\mu$ m (Antes de ser utilizada con las muestra Foulard) .....	87
Ilustración 34. Densidad de flujo de permeado de la muestra Foulard - membrana 0,1 $\mu$ m.....	88
Ilustración 35. Permeabilidad inicial de la membrana 0,1 $\mu$ m (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan).....	91
Ilustración 36. Densidad de flujo de permeado de la muestra Sanotan - membrana 0,1 $\mu$ m .....	92
Ilustración 37. Densidad de flujo de permeado de las muestras con membrana de 150kDa - 0,3 bar. .	95
Ilustración 38. Densidad de flujo de permeado de las muestras con membrana de 0,1 $\mu$ m - 1 bar.....	96
Ilustración 39. Distribución de resistencias - Membrana de 150kDa – Muestra Cuellos.....	97
Ilustración 40. Distribución de resistencias - Membrana 150 kDa- Muestra Foulard.....	98
Ilustración 41. Distribución de resistencias - Membrana 150 kDa- Muestra Sanotan .....	98
Ilustración 42. Distribución de resistencias - Membrana 0,1 $\mu$ m – Muestra Cuellos.....	100
Ilustración 43. Distribución de resistencias - Membrana 0,1 $\mu$ m – Muestra Foulard .....	100
Ilustración 44. Distribución de resistencias - Membrana 0,1 $\mu$ m – Muestra Sanotan.....	101
Ilustración 45. Muestra Sanotan a las 24 horas .....	105

Ilustración 46. Muestra Sanotan a las 48 horas .....	105
Ilustración 47. Concentración de cloruro férrico vs. Turbidez.....	107
Ilustración 48. Test de jarra con cloruro férrico. Muestra Sanotan .....	108
Ilustración 49. Determinación de V30 con cloruro férrico. Muestra Sanotan.....	108
Ilustración 50. Determinación de la dosis óptima de sulfato de aluminio. Sanotan.....	110
Ilustración 51. Plano V30 de la jarra con sulfato de aluminio de 100 ppm. Sanotan.....	110
Ilustración 52. Adición de ácido clorhídrico a la muestra Sanotan .....	111
Ilustración 53. Precipitación selectiva de proteínas. Muestra Sanotan.....	111
Ilustración 54. Determinación de V30 con adición de ácido. (Sanotan) .....	113
Ilustración 55. Sanotan con 200 ppm de cloruro férrico y 1ppm de polielectrolito .....	118
Ilustración 56. Sanotan con ácido clorhídrico (pH=4,15) .....	119
Ilustración 57. Permeabilidad inicial de la membrana 0,1 $\mu\text{m}$ (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan a 0,5 bar).....	123
Ilustración 58. Densidad de flujo de permeado de Sanotan a 0,5 bar.....	125
Ilustración 59. Nueva permeabilidad después de primer lavado con agua destilada.....	125
Ilustración 60. Nueva permeabilidad después del segundo lavado con agua destilada.....	126
Ilustración 61. Permeabilidad final.....	126
Ilustración 62. Permeabilidad inicial de la membrana 0,1 $\mu\text{m}$ (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan a 1 bar).....	128
Ilustración 63. Densidad de flujo de permeado de Sanotan a 1 bar.....	129
Ilustración 64. Nueva permeabilidad después de primer lavado con agua destilada.....	130
Ilustración 65. Nueva permeabilidad después del segundo lavado .....	130
Ilustración 66. Permeabilidad final.....	131
Ilustración 67. Permeabilidad inicial de la membrana 0,1 $\mu\text{m}$ (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan a 1,5 bar).....	133
Ilustración 68. Densidad de flujo de permeado de Sanotan a 1,5 bar.....	134
Ilustración 69. Nueva permeabilidad después de primer lavado con agua destilada.....	134
Ilustración 70. Nueva permeabilidad después del segundo lavado .....	135
Ilustración 71. Permeabilidad final.....	135

Ilustración 72. Comparación de densidad de flujo de permeado a diferentes presiones – Sanotan ....	136
Ilustración 73. Muestra Sanotan antes y después del uso de membrana de microfiltración.....	138
Ilustración 74. Piel inicial y después del desencalado.....	138
Ilustración 75. Comprobación de piel desencalada .....	139
Ilustración 76. Corte de la piel en tripa sin desencalar.....	139
Ilustración 77. Corte de piel después de desencalar .....	140
Ilustración 78. Interior de uno de los tambores de desencalado.....	141
Ilustración 79. Proceso de desencalado con agua de permeado .....	141
Ilustración 80. Vista exterior de los tambores de desencalado.....	142

## 1. OBJETO

El presente trabajo tiene como objeto la caracterización de las aguas residuales provenientes del proceso de descalcado de una industria de curtido, para luego tratarlas utilizando procesos de membrana, con el fin de poder reutilizarla en el mismo proceso.

Para llevar a cabo este objetivo general, se llevan a cabo los siguientes objetivos específicos:

- ✚ Caracterizar el agua residual proveniente de la etapa de descalcado. Se analizarán tres muestras según el agente descalcante usado, una utiliza sales amónicas, otra dióxido de carbono y una que emplea la combinación de ambos.
- ✚ Estudiar opciones de pre-tratamiento antes de utilizar el proceso de membrana.
- ✚ Determinar los tipos de membrana a utilizar para tratar cada muestra de agua residual y calcular los parámetros más importantes del funcionamiento de las membranas, como son la permeabilidad, la densidad de flujo de permeado y análisis de ensuciamiento.
- ✚ Caracterizar el permeado final para determinar el porcentaje de eliminación de parámetros contaminantes.
- ✚ Verificar la posible reutilización del agua residual del descalcado, una vez tratada con proceso de membranas.



## **2. JUSTIFICACIÓN**

La industria del curtido, históricamente ha sido considerada como una industria contaminante, principalmente porque tiempo atrás, sus aguas residuales eran vertidas en los cauces de los ríos sin previo tratamiento. Sin embargo, todo esto ha cambiado con el paso de los años, porque han tomado acciones concretas para minimizar los impactos ambientales. Actualmente ya cuentan con modernas líneas de depuración de aguas.

El proceso del curtido empleado actualmente en la mayoría de las instalaciones consiste en someter las pieles a diferentes procesos para convertirlas en cuero, en los cuales se emplean, en uno u otro momento, sustancias como cal, sales como cloruro sódico o sales de amonio o sales de cromo, ácidos, tensioactivos, aceites, sulfito o sulfhidrato sódico, etc., que en mayor o menor grado se incorporan a las aguas residuales, los cuales deben ser retirados.

En general, los productos contaminantes que arrastra el agua residual, son procedentes de la materia orgánica de las pieles como grasas, pelo, queratina, restos de carne y proteínas disueltas de los animales, así como restos de productos utilizados en las diferentes etapas del proceso.

Específicamente la etapa de desencalado, que tiene como función principal eliminar los residuos de químicos depiladores de la piel, como la cal y los sulfuros, genera aguas residuales ligeramente alcalinas con altos valores de demanda química de oxígeno, sólidos suspendidos y totales, elevada concentración de nitrógeno y Sulfuro, así como la presencia de sales de Calcio. Es decir, es un agua altamente contaminante. Por tal razón es importante para la industria del curtido desarrollar tecnologías limpias que reduzcan la contaminación para reutilizar el agua, materia prima indispensable y obtener un cuero sin desmejorar la calidad final del mismo.

Dentro del marco de las mejores técnicas disponibles, conocidas con las siglas MTD, se plantean nuevas alternativas en el tratamiento de sus aguas residuales, como son el uso de

membranas de micro y ultra-filtración. Hoy en día, en el mercado hay una gran variedad de ellas, por lo que se consideran elementos de tratamiento atractivos por sus costos, materiales y diseños. Su mayor atractivo es la separación sin ningún tipo de cambio de fase y sin adición de productos químicos.

Debido al aumento de las exigencias sanitarias y de la competitividad del mercado, este trabajo pretende brindar una opción sostenible para la industria del curtido, en el manejo de las aguas residuales de desencalado, para poder reutilizarlas mediante el uso de membranas y así lograr reducir los impactos ambientales, ahorrar agua, productos químicos, disminuir la carga contaminante al final de la línea de producción y por ende costos directos e indirectos, contribuyendo al sector en sus estrategias ambientales.

### **3. SECTOR INDUSTRIAL DE LA CURTICIÓN**

#### **3.1 SECTOR DE LA CURTICIÓN EN EUROPA**

La obtención del cuero, se fundamenta en la necesidad de proteger la piel de los animales de la putrefacción y endurecimiento. Y se denomina curtido al proceso mediante el cual se transforma la piel en un material que se conserva a través del tiempo, es decir que resulta imputrescible, pero que conserva su estructura natural fibrosa, por lo que posee características como flexibilidad, resistencia y textura, que son muy valoradas en el área comercial.

La técnica y el proceso del curtido varían según el uso o destino que se ha de dar a los cueros, y a tal fin pueden obtenerse más o menos impermeables, rígidos, blandos, etc.

En el año 2010, la producción del cuero fue estimada cerca a los 23 millones de pies cuadrados. La fabricación del cuero se basa principalmente en material bovino que representa el 66%, le sigue la de oveja el 15%, cerdo 11%, cabra 7% y otros 2%.

Al igual que todas las cifras globales, éstas son estimaciones, por lo complicado que resulta dar cifras exactas, por todo el material procesado que se mueve alrededor del mundo - pero podemos identificar los principales países involucrados. Estos son: China, con 2,5 millones de metros cuadrados, Brasil con 1,6 millones, Italia 1,4 mil millones, Rusia 1,3 mil millones, Corea 1 millón y la India 650 millones, seguido por Argentina y México, cada uno con alrededor de 600 millones. España produjo 290 millones de pies cuadrados.

El consumidor y el uso final del cuero han ido evolucionando poco a poco alrededor de los años. Esto es resultado de las presiones de costos y el desarrollo de nuevos materiales que pueden sustituir el cuero. El cuero tiene la batalla en términos de valor de precio, rendimiento y sobre todo por su lugar en el mercado. Las tendencias más notables han sido la disminución de la proporción de cuero que va en el calzado y el crecimiento de los cueros de automóviles.

Fuente: FAO, ICT, CLIA and industry estimates.

### **3.2 SECTOR DE LA CURTICIÓN EN ESPAÑA**

El sector del curtido es uno de los sectores con más larga tradición en España, que ha pasado de unos métodos iniciales totalmente artesanales (que perduraron durante siglos) a la implantación de tecnologías modernas.

El Sector está constituido por 115 empresas y da ocupación a unos 2.661 trabajadores.

La producción del sector, con base a datos del año 2010, ronda alrededor de los 717 millones de euros.

El sector del curtido de pieles se localiza mayoritariamente en el área mediterránea, en particular en las comunidades autónomas de Cataluña (57 empresas) y la Comunidad Valenciana (31 empresas), que son las principales regiones productoras.

Hablando de la Comunidad Valenciana: Valencia se dedica a la curtición de vacuno, caprino y ovino (principalmente en la zona de Canals); Castellón a la producción de vacuno, y Alicante a la producción de vacuno, porcino, ovino y caprino.

El comercio exterior de Curtido Acabado en 2010 presenta un saldo favorable, con unas exportaciones de 334,6 millones de euros, (alrededor del 46,6% de la producción) y la Unión Europea en su conjunto es el principal destino de las exportaciones de curtido acabado español, absorbiendo en el año 2010 el 50% de las mismas.

Los principales países de destino del curtido acabado son Hong Kong, Italia, China, Francia, Marruecos, Portugal, Turquía, Alemania, India y Reino Unido lo que certifica el prestigio y reconocimiento del curtido español, consecuencia de su alto contenido de diseño, moda y de la calidad de sus pieles.

Fuente: Confederación Española de curtidores CEC-FECUR.

#### 4. ETAPAS DE UN PROCESO CONVENCIONAL DE CURTIDO

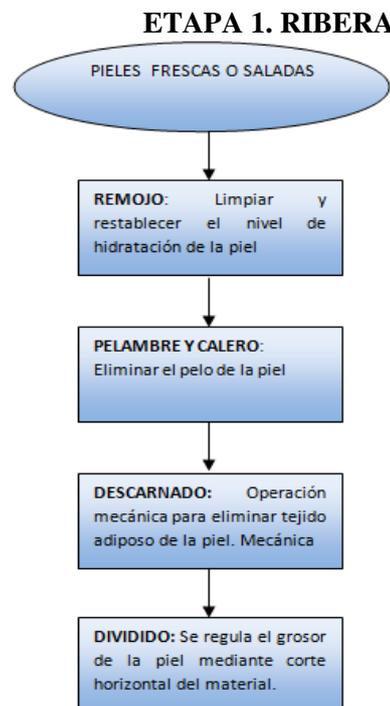
En esta parte, se describe el proceso para la obtención de una piel curtida a partir de la piel o el cuero fresco, de forma que se pueda situar dentro del proceso de producción la operación de desencalado.

Las técnicas utilizadas para curtir la piel varían en función del producto que queramos obtener y de la piel o cuero del cual partimos. El proceso se divide en una serie de etapas, durante las cuales las pieles se van sometiendo a diversos procesos y van siendo tratadas con diversos productos químicos.

El proceso para la obtención de piel acabada a partir de la piel o el cuero fresco puede dividirse en múltiples operaciones, que a su vez pueden englobarse en cuatro etapas: ribera, curtición, post-curtición y acabados.

Las operaciones de la etapa de ribera para un proceso convencional son las siguientes: remojo, pelambre, calero, descarnado y dividido. El objetivo de esta etapa del proceso es el de limpiar el cuero, eliminar el tejido adiposo y el pelo, y regular el grosor de la piel al valor deseado (ver ilustración 1).

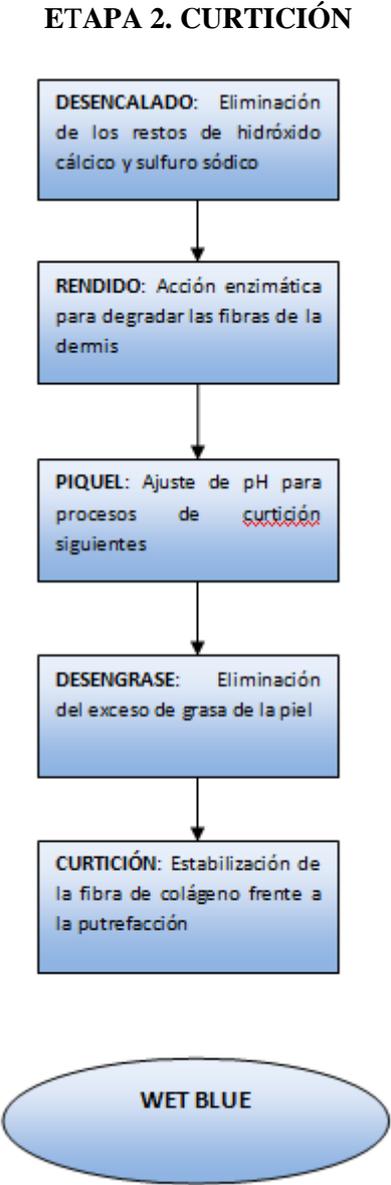
Ilustración 1. Esquema de la etapa de Ribera



Las operaciones de la etapa de curtición son las siguientes: desencalado, rendido, piquel y curtición. El objetivo de esta etapa del proceso es degradar parcialmente la estructura de la piel para facilitar la penetración y fijación posterior de productos químicos, ajustar el pH al valor adecuado para la curtición y estabilizar la estructura del colágeno mediante la adición de productos curtientes (los más frecuentes son sales de cromo o extractos vegetales).

Después de la etapa de curtición las pieles ya son estables y en este estado a la piel se la llama «wet-blue». (Ilustración 2).

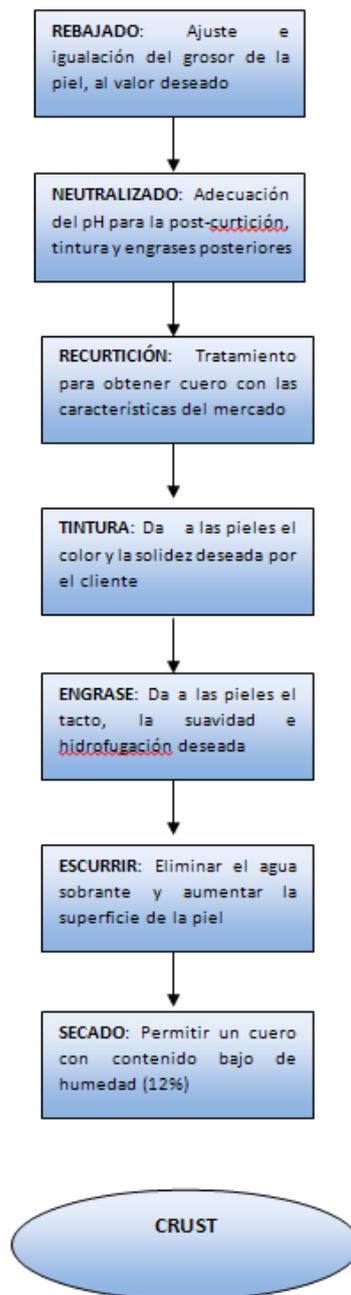
**Ilustración 2. Esquema de la etapa de curtición**



Las operaciones de la etapa de post-curtición (ilustración 3) son las siguientes: rebajado, neutralizado, recurtición, tintura, engrase, escurrido y secado. En este estado a la piel se la llama ‘crust’. El objetivo de esta etapa del proceso es ajustar el grosor finalmente deseado para la piel, conseguir las características de plenitud y color, y llevar la piel a un contenido de humedad adecuado (ver ilustración 3).

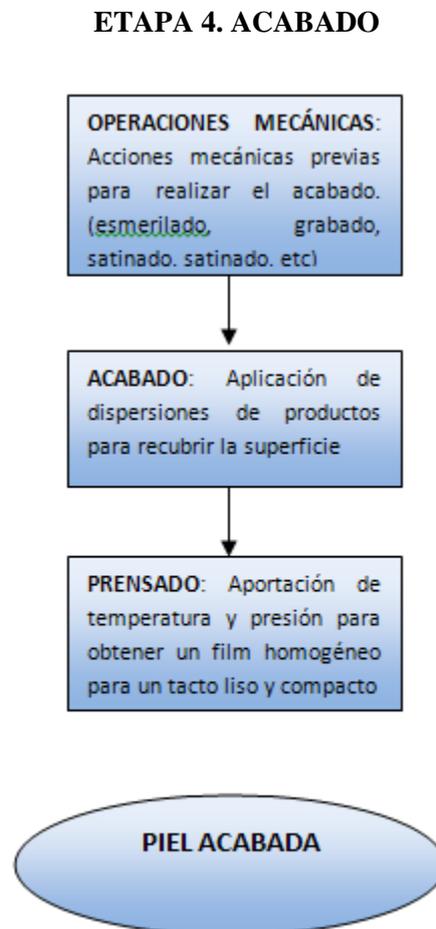
Ilustración 3. Esquema de la etapa de post-curtición

### ETAPA 3. POST-CURTICIÓN



Las operaciones de la etapa de acabado para un proceso convencional consisten en diversas operaciones mecánicas y/o la aplicación de diversos productos sobre la superficie para darle la textura y apariencia final deseada (ver ilustración 4).

**Ilustración 4. Esquema de la etapa de acabado**



En función del tipo de cuero o piel de partida y del producto final que se desee obtener estas etapas comentadas se pueden realizar de diversas formas. Así nos podemos encontrar muchas variaciones del proceso convencional; los procesos más usualmente utilizados son los cuatro siguientes: piel vacuna curtida al cromo, piel vacuna curtida al vegetal, piel ovina para napa (sin lana) y piel ovina para ante lana (doble face).

## **5. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LA INDUSTRIA DE CURTIDOS**

La industria de la curtiembre, es una industria potencialmente contaminante. Los costos ambientales de las tenerías de la Unión europea son estimados alrededor de un 5% del volumen de negocios. En comparación con la industria de la pulpa y del papel, las cuales son frecuentemente referidas como industrias de gran contaminación, los costos ambientales pueden llegar alrededor del 2% de su volumen de negocios.

Las preocupaciones ambientales en una tenería incluyen aguas residuales, desechos sólidos, contaminación del aire, protección del suelo, salud y seguridad. Las emisiones pueden contener tóxicos, persistentes o cualquier otra sustancia peligrosa. Existen una gran cantidad de emisiones químicas, pero no hay datos adecuados disponibles para realizar un balance de posibles impactos.

Los efectos medioambientales que hay que tener en cuenta, no sólo comprenden la carga y la concentración de los contaminantes clásicos, sino de algunos productos químicos como biocidas, tensioactivos y solventes orgánicos. Además, la contaminación del suelo y las aguas subterráneas puede ser causada por las emisiones accidentales, derrames y fugas de ciertos agentes, tal como el tratamiento de efluentes y desechos.

Un aspecto más a tener en cuenta en las tenerías es el potencial peligro a la salud humana y al medio ambiente por manipulación, almacenamiento, transporte y envasado de productos químicos.

Alrededor del 20-25% de la piel bovina cruda es transformada en cuero y para el ganado ovino o caprino, este es del 12%. El 15% de los materiales orgánicos son liberados en forma de sólidos o disueltos en las aguas residuales. En un proceso convencional, la mayoría del peso se pierde en residuos de varios tipos, los cuales tienen que ser eliminados. Una tonelada de piel cruda genera aproximadamente 600Kg de residuos sólidos y 15 -50m<sup>3</sup> de efluentes que contienen alrededor de 250Kg de DQO y 100Kg de DBO. Alrededor de 500Kg de productos

químicos son añadidos. Las cantidades y características de emisiones y residuos producidos dependen del tipo de cuero procesado, el origen de las pieles, y las técnicas aplicadas.

En el mundo de las curtiembres, el 80-90% usan sales de Cromo (III). El uso de cromo, es uno de los mayores debates entre la Autoridades Ambientales y la industria de curtiembre debido a la diferencia de opinión alrededor de la toxicidad de las sales de Cromo (III). La industria considera que las sales de cromo son agentes no tóxicos, mientras que las autoridades ambientales lo consideran tóxico, especialmente para la vida acuática. En lo que están de acuerdo es que el Cromo (VI) es más tóxico que el Cromo (III). Los riesgos potenciales y beneficios del cromo son complejos y están muy relacionados con sus especificaciones químicas. El mecanismo de acción tóxica difiere del Cromo Trivalente al Hexavalente. El Cromo hexavalente causa daños celulares porque es un agente oxidante fuerte, mientras que el Cromo trivalente puede inhibir la acción de enzimas o reaccionar con moléculas orgánicas. Al igual que los otros metales, el peligro global puede estar relacionado con la solubilidad de la forma específica del cromo. Por ejemplo el fluoruro de cromo (III) es relativamente menos soluble y es mucho menos tóxico que el sulfato de Cromo (III) que es mucho más soluble. El Cromo (III) está en forma natural, tiene baja toxicidad y no es corrosivo y pasa pobremente a través de las membranas celulares, pero el Cromo (VI) es altamente tóxico y atraviesa las membranas. Sin embargo no entraremos en más detalles en este tema, porque no es objetivo de investigación de este trabajo.

Muchos de los pasos para realizar el curtido del cuero, necesitan agua. Por lo tanto los residuos líquidos son una de las mayores preocupaciones de la industria, los cuales tienen una alta demanda química y biológica de oxígeno, alto contenido de sales y tóxicos. Sin embargo existen variaciones en la concentración de las mismas, dependiendo del tipo de productos químicos que usen y los procesos que se lleven a cabo.

A nivel general, el curtido bovino en Europa se estima, que produce 400000 de lodos al año y más o menos esa misma cantidad de residuos sólidos. La mayoría proceden del tratamiento primario. De igual manera las emisiones al aire, afectan su calidad, debido a que se presentan

emisiones de COVs, amoníaco y otros. Sin embargo nos ocuparemos en mayor grado de las aguas residuales.

El consumo de agua en los procesos varía entre tenerías, según los procesos utilizados, el material usado y los productos manufacturados. Para una tenería convencional el consumo de agua está entre 25-80m<sup>3</sup>/t de piel procesada. En el siguiente recuadro se observa el consumo de agua por etapa.

<b>CONSUMO DE AGUA POR ETAPAS</b>	
<b>(Valores en porcentaje de acuerdo al consumo total)</b>	
<b>ETAPAS</b>	<b>%</b>
Remojo y lavado	15 – 25
Calero y lavados	23 - 27
Desencalado, Rendido y Lavado	10 – 15
Píquel, curtición, neutralización y lavados	10-20
Recurtición, tintura, engrase y lavados	10-20
Acabados	5
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>

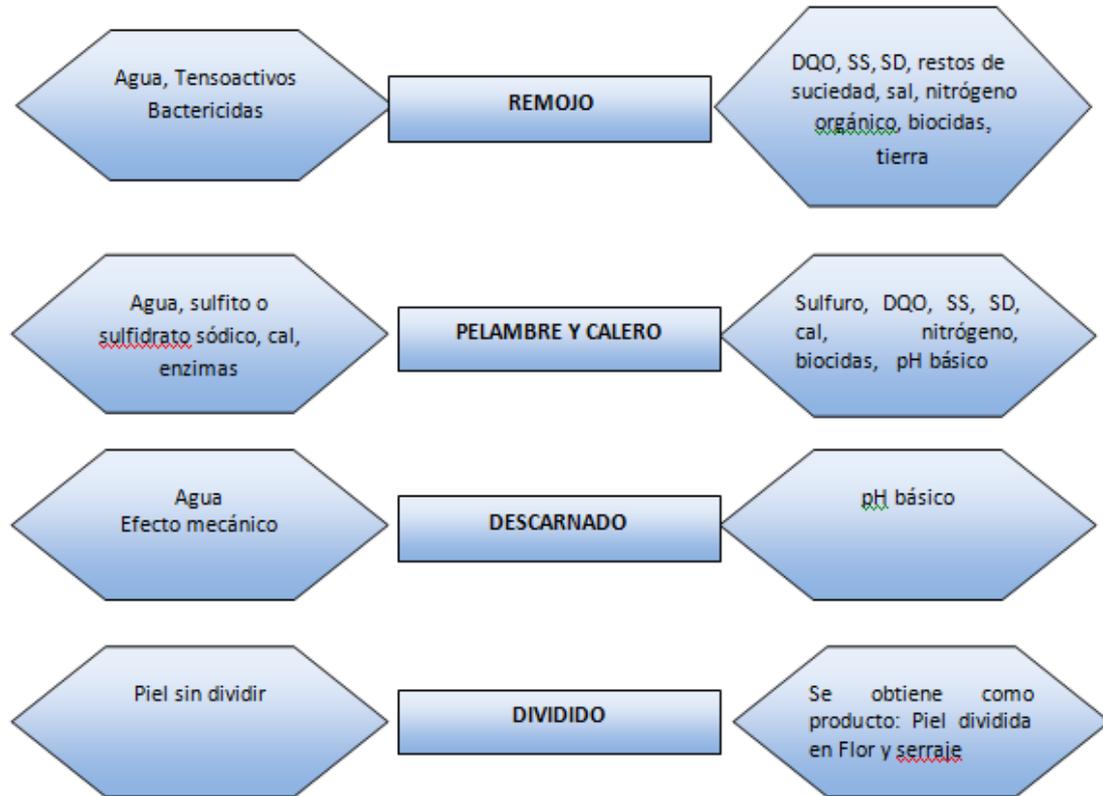
**Tabla 1. Consumo de agua para un proceso convencional de curtición Fuente: Guía de las MTD en España del sector curtidos. Octubre 2003.**

Los parámetros más comúnmente monitoreados para los requerimientos de los efluentes líquidos residuales son Demanda Química de oxígeno, Demanda Biológica de Oxígeno, Sólidos Suspendedos, Nitrógeno NKT (Nitrógeno Total Kjeldahl), Nitrógeno amoniacal, Sulfuros, Cromo, Grasas, pH, Temperatura y Conductividad. Sales como cloruros y sulfatos, Fósforo Total, Compuestos Orgánicos Halogenados (AOX), tensioactivos, fenoles y toxicidad, no se suele analizar.

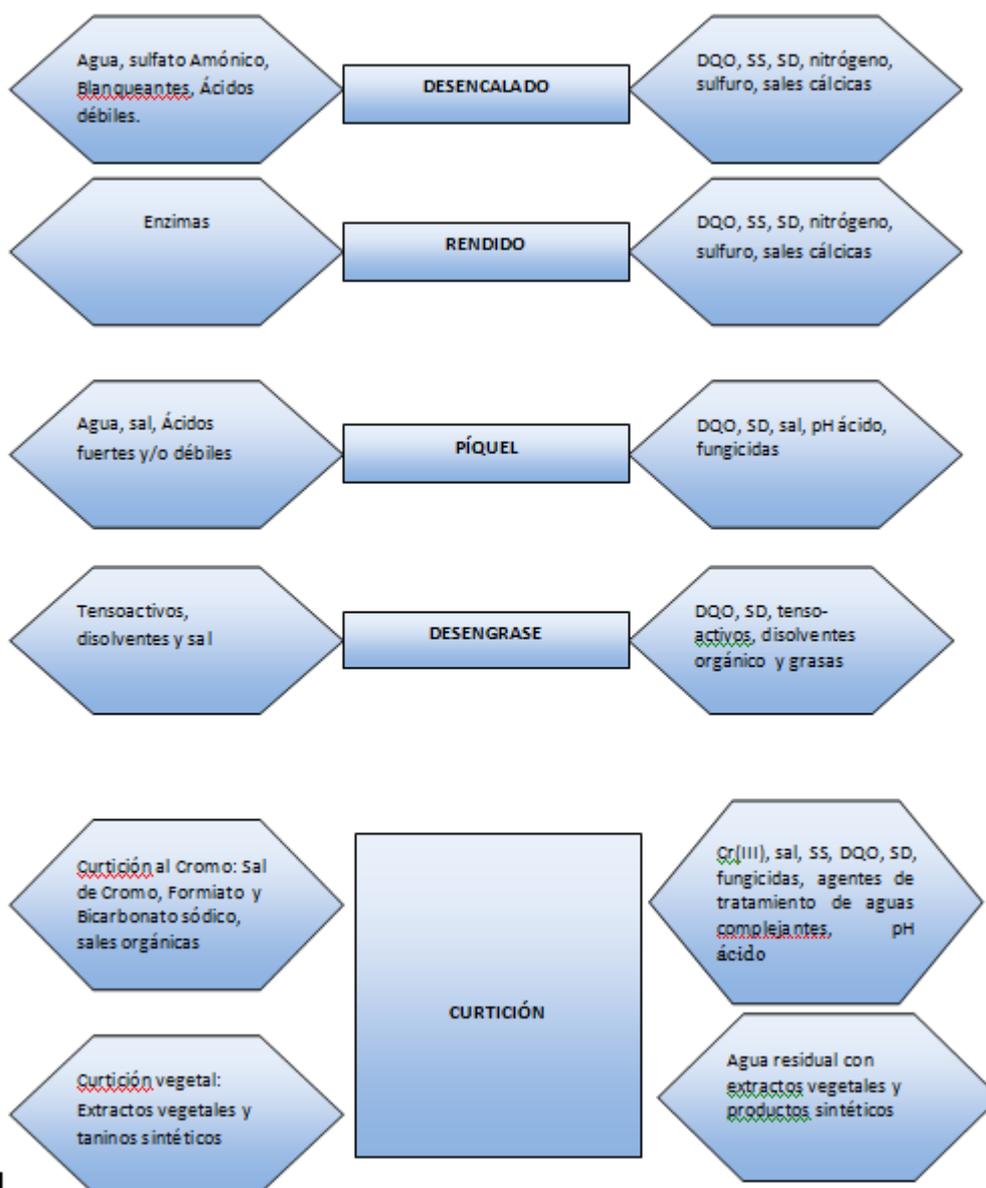
Se estima que la utilización de la carga de productos químicos es de alrededor del 15% del producto final, lo que implica que el 85% entra al flujo de residuos de agua. Para comprender mejor la composición de las aguas residuales, se presenta el esquema en la ilustración 5, donde podemos observar las entradas (a la derecha en el esquema) y las salidas (a la izquierda en el esquema).

**Ilustración 5. Entradas y salidas de un proceso convencional de curtición**

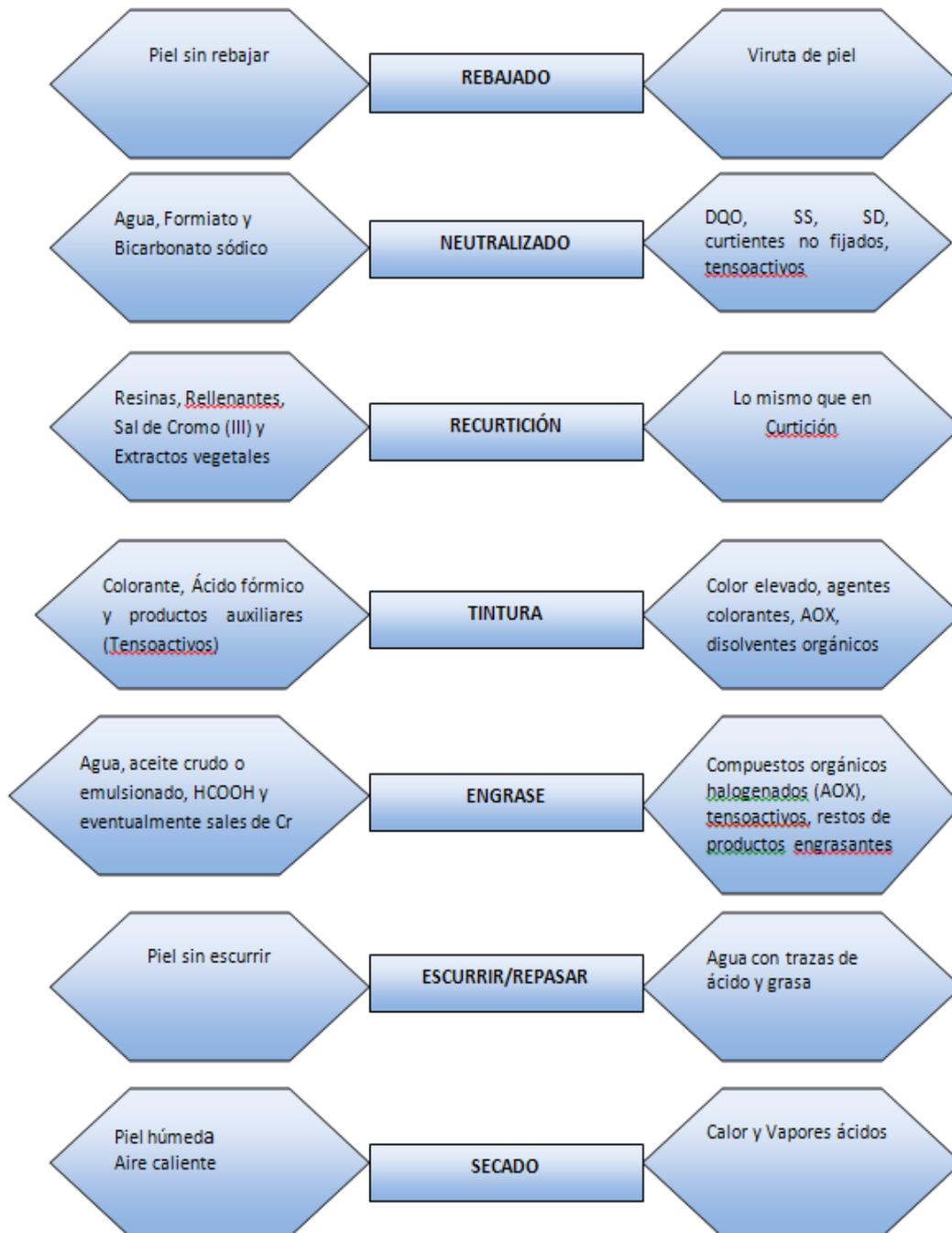
**ETAPA 1. RIBERA**



## ETAPA 2. CURTICIÓN



### ETAPA 3. POST-CURTICIÓN



#### ETAPA 4. ACABADO



En las tablas 2 y 3 se muestran los promedios obtenidos a partir de estudios realizados en varias empresas del sector y así apreciar los valores de la carga contaminante generada por las curtiembres. Estos son valores orientativos, debido a que existen diferencias en las materias primas utilizadas, los procesos y las técnicas aplicadas.

CUEROS VACUNOS CURTIDOS AL CROMO									
Etapas	Agua (m <sup>3</sup> /t)	SS (Kg/t)	DQO (Kg/t)	DBO (Kg/t)	NKT (Kg/t)	S <sup>2-</sup> (Kg/t)	Cr (Kg/t)	Cl <sup>-</sup> (Kg/t)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Kg/t)
Riberal	7-25	70-120	120-160	40-60	9-14	4-9	—	120-150	5-20
Curtición	1-3	5-10	10-20	3-7	0-1	—	2-5	20-60	30-50
Post-curtición	4-8	10-20	15-40	5-15	1-2	—	1-2	5-10	10-40
Acabado	0-1	0-5	0-10	0-4	—	—	—	—	—
<b>TOTAL</b>	<b>12-37</b>	<b>85-155</b>	<b>145-230</b>	<b>48-86</b>	<b>10-17</b>	<b>4-9</b>	<b>3-7</b>	<b>145-220</b>	<b>45-11</b>

1 Desde remojo hasta desencalado

**Tabla 2. Valores de carga contaminante para un proceso convencional de cueros vacunos salados curtidos al cromo. Fuente: World Leather, noviembre 1996**

Alrededor del 60% del flujo de sales de cloruro provienen de la etapa de remojo. El resto del flujo proviene del píquiel, y otras del proceso de curtido y de tintura. Cuando las pieles no son saladas, se reduce el contenido de sales en un 70%,

<b>CUEROS OVINOS SIN LANA CURTIDOS AL CROMO</b>									
<b>Etapas</b>	Agua (m <sup>3</sup> /t)	SS (Kg/t)	DQO (Kg/t)	DBO (Kg/t)	NKT (Kg/t)	S <sup>2-</sup> (Kg/t)	Cr (Kg/t)	Cl <sup>-</sup> (Kg/t)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Kg/t)
Ribera1	65-90	150-300	250-600	100-260	15-30	6-20	—	150-400	5-40
Curtición	15-25	15-30	50-300	20 -100	4 – 10	—	8-12	40-200	30-50
Post- curtición	30-50	10-20	30-100	15-35	2-4	—	1-3	20-40	10-20
Acabado	0-7	0-2	0-5	0-2	—	—	—	—	—
<b>TOTAL</b>	<b>110-170</b>	<b>175-352</b>	<b>330-1005</b>	<b>135-397</b>	<b>21-44</b>	<b>6-20</b>	<b>9-15</b>	<b>210-640</b>	<b>45-110</b>

**Tabla 3. Valores de carga contaminante para un proceso convencional de cueros ovinos sin lana curtidos al cromo. Fuente: Guía de las MTD en España del sector curtidos. Octubre 2003.**

Alrededor del 75% de la carga de la DQO y la DBO, provienen del proceso de Ribera. Una significativa proporción de la DBO (50%) y la DQO (45%) provienen de los procesos de pelambre y calero. Además generan gran cantidad de SS (60%). En total la Ribera genera el 90% de los sólidos totales.

La mayoría del NKT proviene del proceso de calero. Las operaciones de la Ribera en total aportan el 85% de la carga total de NKT de las tenerías.

Alrededor del 65 – 70% del Cromo total provienen del curtido. Y los flujos restantes provienen de la etapa de post-curtición.

Las aguas asociadas a los procesos de Ribera, contienen gran cantidad de sustancias, suciedad, sangre, estiércol (elevada DBO y SS), exceso de cal y sulfuros. Tiene gran cantidad de sales y una alta alcalinidad.

Las aguas residuales provenientes del desencalado y rendido contienen cal, sulfuros, sales de amonio, y sales de calcio (dependiendo el proceso) y una débil alcalinidad.

Después del piquelado y del curtido, los contaminantes principales dependen de los procesos siguientes que son variables dependiendo de las exigencias del cliente en el producto final. Para el curtido con cromo, serán las sales de cromo y los ácidos. Y para el curtido vegetal se incrementa la DQO y posiblemente la concentración de fenoles.

## 6. PROCESOS DE MEMBRANA

Para el sector de los curtidos, se presentan técnicas para la prevención y control de la contaminación, que si bien en otros sectores ya están implementadas industrialmente, en este sector están bajo desarrollo actual. Dichas técnicas se consideran emergentes porque están en fase de investigación y su aplicación está dentro de un futuro inmediato, o bien están en fase experimental en alguna fábrica y no se dispone de información de proceso a escala industrial. Una de ellas es el uso de membranas, por su gran versatilidad, rendimiento y variedad, así como la reducción continuada de su costo. Su aplicación en las aguas residuales del proceso de desencalado, es pieza fundamental de este trabajo.

### 6.1 GENERALIDADES

Una membrana es una lámina semipermeable que permite el transporte de materia a través de ella. El flujo de estas sustancias puede venir determinado por diferentes “fuerzas impulsoras”, principalmente: la presión, concentración y potencial eléctrico. En la tabla 4, se pueden observar las fuerzas impulsoras de diferentes procesos.

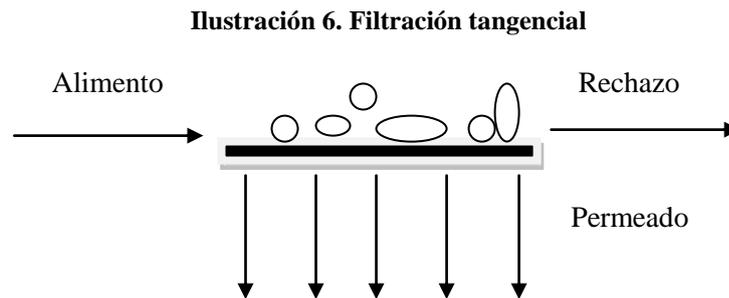
PROCESO	FUERZA IMPULSORA
OSMOSIS	Diferencia de concentración
OSMOSIS INVERSA NANOFILTRACIÓN ULTRAFILTRACIÓN MICROFILTRACIÓN	Diferencia de presión
DIALISIS	Diferencia de concentración
ELECTRODIALISIS	Diferencia de potencial eléctrico
PERMEACIÓN DE GASES	Diferencia de presión

**Tabla 4. Fuerzas impulsoras de diferentes procesos**

La selectividad de una membrana viene dada por dos factores: el tamaño de poro y la afinidad química. En todo proceso de membrana existen tres flujos:

- Alimento: Es la corriente que desea tratarse y es la que inicialmente atraviesa el módulo donde se encuentra la membrana.
- Permeado: Corriente que es capaz de atravesar la membrana.
- Rechazo: Corriente que no ha pasado a través de la membrana

Dependiendo del tamaño de sustancias a separar, las operaciones de filtración por membranas gobernadas por la diferencia de presión, se dividen en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. Sin embargo, a diferencia de las técnicas de filtración “clásica”, en las cuales no existe corriente de rechazo, los procesos de membrana utilizan la filtración tangencial, es decir el flujo es tangente a la membrana, como se observa en la siguiente ilustración.



## 6.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA

Los procesos de membrana no desintegran los contaminantes, pero sí permiten separarlos, fraccionarlos y concentrarlos. Además permiten trabajar en forma continua; utilizan menos energía que los métodos de tratamiento tradicional. No necesitan ningún aditivo químico y requieren cambios mínimos de temperatura. De igual manera, son de fácil instalación, inclusive si se combinan con otros sistemas de tratamiento.

En cuanto a las desventajas podemos mencionar que en muchos casos se fabrican membranas de películas de polímeros, cuya resistencia son limitadas (química y térmica). Otra desventaja es el ensuciamiento, que consiste en la deposición sobre o dentro de la membrana de diferentes elementos presentes en el agua. La consecuencia más fácilmente observable es una reducción en el caudal de permeado debido a la obstrucción de los poros, ya sea en el exterior como en su interior.

Sin embargo, sus múltiples aplicaciones, hacen de ellas, elementos versátiles en el tratamiento de aguas.

Para este estudio en particular se aplicarán membranas de micro y ultra-filtración que describiremos a continuación.

### **6.3 MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN (UF) Y MICROFILTRACIÓN (MF)**

Las membranas usadas para la microfiltración son micro-porosas y permiten efectuar separaciones entre el rango de 0,1 – 10  $\mu\text{m}$ .

En la práctica, el límite de retención de una membrana micro-porosa se especifica en términos del llamado diámetro de poro nominal. Con este nombre se designa el valor máximo de tamaño de poro presente en la membrana, por tanto se espera que retenga las partículas cuyo tamaño supere ese valor nominal.

La ultrafiltración, como hemos anotado antes, tiene el mismo principio que la micro-filtración pero en otro rango de tamaño de poro, comprendido entre 0,001 – 0,1  $\mu\text{m}$ .

Es habitual expresar el límite de retención de las membranas por referencia no al tamaño de poro, sino al porcentaje de moléculas de soluto de un peso dado capaces de retener, porque a nivel general, el peso molecular de un soluto es un indicador aproximado de su tamaño.

Así se asigna a cada membrana, un determinado peso molecular nominal límite (PMNL) o molecular weigh cut-off (MWCO), con el que se garantiza que la mayoría de las moléculas en disolución, con peso molecular superior a ese valor umbral, serán retenidas por la membrana en cuestión y excluidas del permeado.

Según este criterio, se considera la UF como la técnica para separar de una corriente fluida moléculas de peso molecular comprendido entre 1.000 y 300.000 Dalton.

Dos grandes categorías de materiales se utilizan en los procesos con membranas:

- ✚ las membranas orgánicas que se obtienen a partir de polímeros orgánicos, como la celulosa, polisulfona, polivinilo, etc.

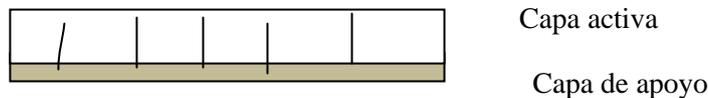
- ✚ las membranas inorgánicas que se obtienen a partir de materiales cerámicos, de vidrios, de carbón o de metales.

Una tercera categoría las que comprenden aquellas formadas a partir de materiales híbridos mineral/orgánicos. Estas se conocen como membranas mixtas orgánicas-inorgánicas.

Las membranas que se emplean en la industria, poseen dos capas:

- ✚ **Capa activa:** Es de naturaleza micro-porosa, su espesor está entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$  y es la que proporciona el carácter selectivo de la membrana. Cuando se refiere a materiales de la membrana, nos referimos a esta capa.
- ✚ **Soporte o capa de apoyo:** Su espesor es del orden de 0,2 mm. Tiene como objeto elevar la estabilidad de la membrana, manteniendo la menor pérdida de carga posible, para proporcionar grandes flujos.

**Ilustración 7. Esquema de una membrana**



## 6.4 DIFERENTES TIPOS DE MÓDULOS Y DE MEMBRANAS

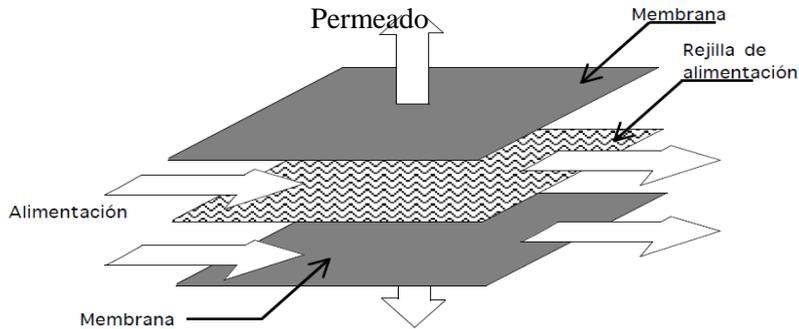
El módulo es el alojamiento físico de las membranas en una instalación. La geometría se adaptará en función de la configuración de la membrana, que puede ser plana, arrollada en espiral, tubular o de fibras huecas.

### 6.4.1 Membranas planas.

La geometría plana se usa por lo general a nivel de laboratorio, aunque también se aplica a nivel industrial. Para este tipo de membrana, se emplean módulos denominados planos.

El principio de funcionamiento de estos módulos, se basa en un apilamiento que consta de dos membranas separadas por una rejilla destinada a llevar el fluido de alimentación hasta las membranas. El permeado se recoge de un lado y otro de las membranas por otras dos rejillas. La relación superficie/volumen esta en este caso entre 100 y 400  $\text{m}^2/\text{m}^3$ .

**Ilustración 8. Esquema de un módulo plano**

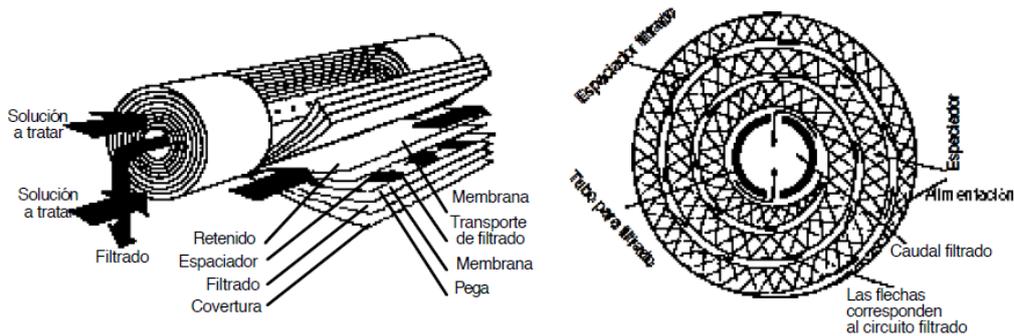


### 6.4.2 Membranas de arrollamiento en espiral

Este tipo de configuración permite mejorar considerablemente la relación superficie/volumen que está en este caso comprendido entre 300 y 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. El principio de fabricación de estos elementos de membrana consiste en enrollar sobre él mismo, alrededor de un tubo central un apilamiento de base como el descrito para los módulos planos.

El flujo de alimentación pasa por las rejillas enrolladas previstas para ello, siguiendo una dirección paralela al tubo central. El permeado se drena radialmente por las rejillas de recuperación y es evacuado por el tubo central.

**Ilustración 9. Esquema de un módulo espiral**



### 6.4.3 Membranas tubulares

Los elementos tubulares están constituidos por un conjunto de membranas filtrantes, auto-soportados de geometría tubular o multicanal. Aunque existen membranas orgánicas tubulares, las membranas inorgánicas utilizan mucho más esta geometría.

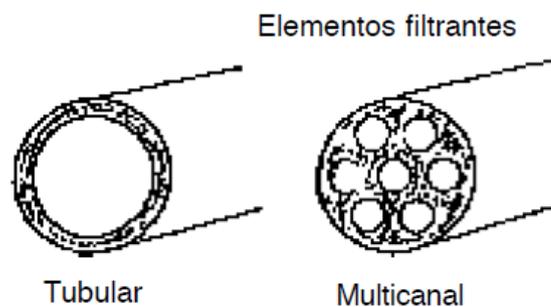
Además las membranas cerámicas utilizadas para la filtración tangencial se prestan a una geometría tubular con la que ofrecen un máximo de resistencia mecánica y sistemas de hermeticidad de los módulos muy eficaz.

Estos módulos funcionan en filtración tangencial con el fluido a tratar presionado en el interior del tubo o de los canales mientras que el permeado pasa al exterior del elemento filtrante. El permeado que sale de los diferentes elementos filtrantes se recoge en la envoltura del módulo.

Estos módulos presentan la ventaja de ser muy resistentes, y de aceptar casi cualquier fluido prácticamente sin pre-tratamiento. Sin embargo, la relación superficie/volumen es baja y no pasa de  $400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

Trabajan muy bien en altas concentraciones de contaminantes, su limpieza puede ser tanto química como mecánica y su taponamiento es mínimo.

**Ilustración 10. Esquema de módulo tubular y multicanal**



#### **6.4.4 Membranas capilares y de fibra hueca.**

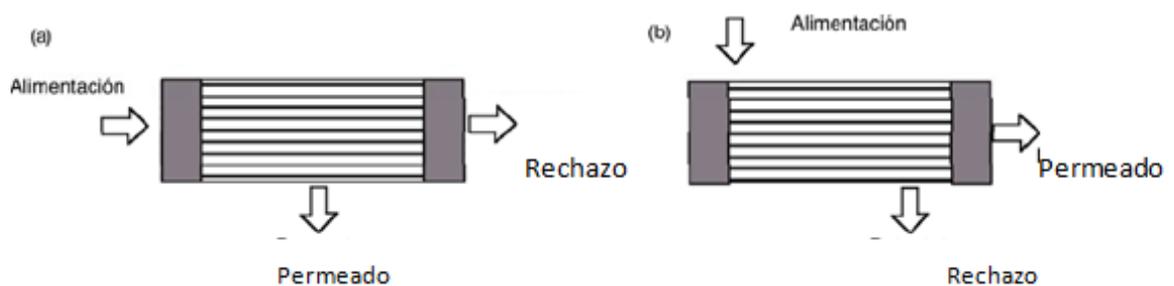
Estos dos tipos de membranas se basan en la misma concepción, se diferencian sólo por el tamaño del canal central que es mucho más pequeño en las fibras huecas ( $< 1 \text{ mm}$ ) que en las capilares ( $> 1 \text{ mm}$ ). Esta diferencia se encuentra también en la relación superficie/volumen que puede llegar a  $30000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  en los módulos con membranas de fibras huecas mientras que está entre  $600$  y  $1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$  para los módulos con membranas capilares. Con el fin de

ensamblar a las fibras huecas y a las capilares los extremos de estas se sumergen en un cilindro de resina, el cual asegura la hermeticidad del módulo.

Existen varios modos de funcionamiento de estos módulos:

- ✚ La primera forma consiste en hacer circular el fluido de alimentación por el interior de las fibras huecas o capilares como se muestra en la ilustración 8a.
- ✚ La segunda manera consiste en alimentar el módulo en dirección perpendicular a las fibras capilares. En este caso el permeado se recupera en el interior de los canales de las fibras huecas o capilares (ilustración 8b).

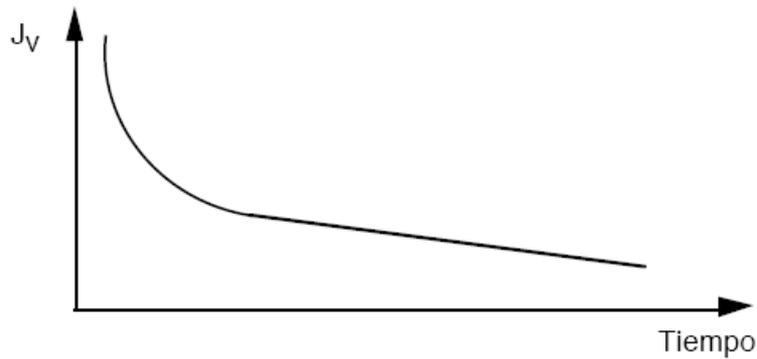
**Ilustración 11. Esquema de funcionamiento de módulo de fibra hueca o capilar**



## **6.5 DESCRIPCIÓN DE FENÓMENO DE TRANSPORTE A TRAVÉS DE LA MEMBRANA**

En un proceso de membrana, la densidad de flujo de permeado  $J$  (caudal de permeado obtenido por unidad de área de la membrana) en función del tiempo, se comporta como lo muestra la ilustración 12.

**Ilustración 12. Evolución de la densidad de flujo de permeado a través del tiempo**



La ecuación de Darcy, puede describir el comportamiento de la densidad de flujo de permeado.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu * R_{total}}$$

En donde:

J: Densidad de flujo de permeado o Flux ( $L/m^2 h$ )

$\Delta P$ : Diferencia de presión a través de la membrana ( $kg/m h^2$ )

$\mu$ : Viscosidad dinámica del permeado ( $kg/m h$ )

$R_{total}$ : Resistencia total a la filtración ( $m^{-1}$ )

Una consecuencia de las interacciones entre el fluido y la membrana, es la caída o descenso de la densidad de flujo de permeado a través del tiempo.

La disminución del flujo se atribuye a varios factores como polarización por concentración, la formación de una capa de gel y/o el ensuciamiento de los poros. Se pueden considerar estos fenómenos como resistencias adicionales al flujo volumétrico a través de la membrana.

La polarización por concentración es consecuencia del principio de filtración tangencial y de la retención de los solutos. Esto corresponde a un aumento de la concentración de soluto cerca de la membrana por el lado de la alimentación debido al efecto de la presión y de la velocidad

de circulación del fluido. Esta sobre-concentración es a su vez responsable de una retro-difusión de solutos desde la capa límite hacia el seno de la solución filtrada.

El ensuciamiento se manifiesta en los poros de la membrana donde se acumulan ciertas sustancias. Depende de parámetros físicos y químicos, como la concentración, temperatura, pH, fuerzas iónicas e interacciones específicas.

El grado de ensuciamiento de la membrana, puede ser calculado cuantitativamente con el modelo en serie de resistencias, donde

$$R_t = R_m + R_c + R_f$$

$R_t$  es la resistencia total,  $R_m$  es la resistencia intrínseca de la membrana,  $R_c$  es la resistencia de la torta formada sobre la superficie de la membrana y  $R_f$  es la resistencia causada por el taponamiento del poro y la adsorción de elementos incrustantes dentro de la pared del poro de la membrana o la superficie.

Las ecuaciones para calcular cada resistencia son las siguientes:

$$R_m = \frac{\Delta P_t}{\mu J_w} \qquad R_f = \frac{\Delta P_t}{\mu J'_w} - R_m \qquad R_c = \frac{\Delta P_t}{\mu J_{AR}} - R_m - R_f$$

Donde  $J_w$  es la densidad de flujo empleando agua de red,  $J'_w$  es la densidad de flujo después de eliminar la capa de la torta tras el lavado con agua de red y  $J_{AR}$  es la densidad de flujo de permeado con el agua residual en estado estacionario.



## **7. APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA A EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DE CURTIDOS.**

Las exigencias actuales en materia medio-ambiental en cuanto a protección se refieren, han obligado a las industrias a investigar en nuevas estrategias de recuperación y reciclaje de materia prima y de un recurso tan importante como es el agua, caso no ajeno a la industria del cuero.

La industria de curtidos genera aguas residuales de sus múltiples etapas, que son mezcladas para posteriormente ser tratadas al final en una planta de tratamiento con métodos físico-químicos y biológicos, en los cuales se emplean productos químicos y se genera gran cantidad de lodos, que en la mayoría de los casos no es posible reutilizarse, por lo que debe llevarse a vertederos.

El uso de membranas puede utilizarse en el tratamiento de las aguas residuales globales, sin embargo el uso de membrana al final de una etapa del proceso ofrece interesantes perspectivas en el área ambiental para esta industria y los estudios de investigación al respecto, representan una innovación para el sector; debido a que uno de sus retos es reducir sus parámetros contaminantes y seguir siendo competitiva.

Las ventajas principales que ofrecen los procesos de membrana son la recuperación y reutilización de productos primarios. Por ende una reducción del impacto al medio ambiente, disminución de cantidad de productos químicos, de agua y lodos, y por tanto un ahorro en los costos directos e indirectos por disminución de consumo de agua y de materia prima.

Las investigaciones realizadas hasta el momento del uso de membranas en la industria de curtidos, se han efectuado con mayor profundidad en las etapas de pelambre, desengrase y curtición, en recuperación de cromo o de taninos, con resultados favorables.

En el año 2.001, el investigador A. Cassano, propone el uso de las membranas en los efluentes acuosos de la industria de curtidos y plantea el uso de membranas de ultra-filtración para el

desencalado, entre otros baños residuales, con el fin de reducir la carga contaminante, al considerar que se podría lograr una importante reducción de sustancias grasas y de la demanda química de oxígeno en el permeado, y luego ser utilizado para la preparación de nuevos baños o como agua de lavado después de su respectivo análisis.

Sin embargo, al realizar la revisión bibliográfica, en lo que respecta al desencalado, no hay muchos estudios de la aplicación de membranas en sus aguas residuales. Solamente Chandan (2008), realizó ensayos con membranas de ultra y nanofiltración, obteniendo resultados positivos en la eliminación de contaminantes.

Por lo tanto, las membranas no son técnicas nuevas, pero sí son nuevos los campos de aplicación en el tratamiento de las aguas residuales industriales, como por ejemplo su aplicación en los efluentes provenientes del desencalado en la industria de curtidos (A. Cassano, 2001).

## 8. PROCESO DE DESENCALADO

Podemos resumir las funciones del proceso de desencalado de la siguiente manera.

1. Eliminar los residuos de productos químicos de los procesos depiladores.
  - + Eliminar sales de calcio, para que más adelante no se formen sales insolubles. Por ejemplo sulfato de calcio durante el piquelado.
  - + Eliminar el exceso de sulfuro para que cuando disminuya el pH no se forme sulfuro de hidrógeno.
  
2. Reducir el pH
  - + Reducir el pH de 12.5 del cuero para un pH apropiado para el rendido.
  - + Al reducirse el pH se da una reducción asociada del hinchamiento de la piel.
  
3. Aumentar la temperatura
  - + La temperatura aumenta para realizar el rendido a la temperatura más alta y segura posible.
  - + Reduce la resistencia de las pieles hinchadas y la temperatura aumenta en una serie de pasos conforme el pH del cuero disminuye, para hacer menos vulnerable la piel.

### 8.1 TEORÍA DEL DESENCALADO

La cal durante el apelmbrado y calero se encuentra combinada con la piel de distintas formas: combinada por enlace salino con los grupos carboxílicos del colágeno, disuelta en los líquidos que ocupan los espacios interfibrilares, depositada en forma de lodos sobre las fibras y en forma de jabones cálcicos formado por saponificación de grasas.

Para eliminar esta cal, una parte se hace con lavados previos al desencalado de la piel en tripa. Para eliminar la cal combinada con los grupos carboxílicos del colágeno es necesario el empleo de agentes desencalantes. Es muy importante usar un agente desencalante que al combinarse con los productos alcalinos, de productos solubles en el agua, y que se puedan eliminar por simple lavado y que no produzcan efectos de hinchamiento.

Para desencalar se utilizan agentes convencionales que suelen ser ácidos o sales amónicas. Sin embargo en la actualidad se conoce como una práctica de mejores técnicas disponibles en el sector de curtidos el desencalado con CO<sub>2</sub> y la utilización de ácidos orgánicos.

En el mismo baño del desencalado se suele realizar el rendido, que consiste en la adición de enzimas después de alcanzar el pH óptimo para las mismas. El objetivo del rendido es la degradación parcial de las fibras cementantes de la dermis a fin de conseguir la relajación y apertura fibrilar suficiente, para dar blandura a la piel, elasticidad y finura a la flor, así como una limpieza general. Las enzimas por lo general son de tipo proteolíticos pancreáticos, principalmente tripsina.

Se ha comprobado que el empleo simultáneo de enzimas en el desencalado, permite que el perfil de la capa de flor sea más plano, debido a que el deshinchamiento ha sido más intenso. En cambio si se hace el desencalado sólo, se observa que el dibujo natural de la piel, queda más profundamente marcado, debido a la contracción irreversible de la capa de flor y el tacto del cuero es algo más duro que si la piel hubiese tenido tratamiento enzimático.

## **8.2 AGENTES DE DESENCALADO UTILIZADOS**

1. Uso de sales amónicas.
2. Uso de Dióxido de carbono.
3. Combinación de sales amónicas y dióxido de carbono

### **8.2.1 BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE DESENCALADO UTILIZANDO SALES AMÓNICAS**

Las pieles descarnadas, divididas o no, deben lavarse abundantemente en bombo o molineta. En caso de efectuarse en bombo, se recomienda que vaya a 6 r.p.m. Es preferible empezar con lavados marcha corta y cuando la piel se encuentre más deshinchada trabajar con marchas más largas.

La duración de los lavados es variable dependiendo del estado de la piel, pero normalmente tiene una duración de 30 y 60 minutos. La temperatura del baño es aproximadamente 35°C.

Una vez lavadas bien las pieles se tira el baño y se prepara uno nuevo, al que se añade el desescalante, en este caso sales amónicas en la cantidad requerida. La cantidad de desescalante está en función del pelambre efectuado, de los lavados y de la acidez (que puede estar entre 0,5 y 1,5%).

El tiempo de rodaje depende del grado de desescalado que nos interese, de la velocidad angular del bombo, la cantidad de baño, etc., pero suele estar entre 35 y 120 minutos, debido a que en algunos casos se necesitará un desescalado superficial y en otros artículos de grosor elevado, se necesitará un desescalado más a fondo.

### **8.2.2 BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE DESESCALADO UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO**

Este tipo de desescalado consiste en hacer burbujear el dióxido de carbono en el baño de desescalado, el cual puede ser inyectado directamente al baño, o en un sistema de recirculación del baño. El CO<sub>2</sub> puede ser introducido por este sistema para garantizar la homogenización de su concentración en el baño.

Entre las opciones de suministro de CO<sub>2</sub>, se tienen los cilindros de alta presión, que se ofrecen en el mercado. Para utilizar estos cilindros se necesita un intercambiador de calor, porque el gas se encuentra almacenado a muy baja temperatura. Alternativamente puede usarse el CO<sub>2</sub>, proveniente de los gases de combustión de las calderas, que por lo general poseen las tenerías. Estos gases de combustión deben ser enfriados y estar libres de impurezas como el hollín.

Cuando se realiza el burbujeo, debe tenerse especial cuidado en inyectarlo correctamente y con regulación del flujo para que el dióxido de carbono se disuelva completamente, pero en la cantidad adecuada para evitar desperdicios y altos consumos del mismo.

Deben controlarse parámetros como la temperatura, que puede oscilar entre los 32 y 35°C, así como el pH que puede estar entre 8 y 8.5. Es muy importante el control de pH porque si disminuye mucho y hay presencia de sulfuros remanentes, se podría formar ácido sulfhídrico, que es un gas peligroso. Se recomienda el uso de peróxido de hidrógeno o de bisulfito de sodio para prevenir la aparición de este gas, pero deben dosificarse adecuadamente porque el bisulfito sódico tiene el inconveniente de que puede dar lugar a la formación de SO<sub>2</sub> y el agua oxigenada puede dañar los bombos de madera.

Una desventaja del desencalado con CO<sub>2</sub>, es que necesita mayor tiempo de contacto que el que se requiere con las sales de amonio. Esto no es importante para pieles delgadas o divididas, pero para pieles gruesas y sin dividir, es necesario agregar cantidades de sales de amonio para reducir el tiempo de reacción.

### 8.3 CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES DEL DESENCALADO

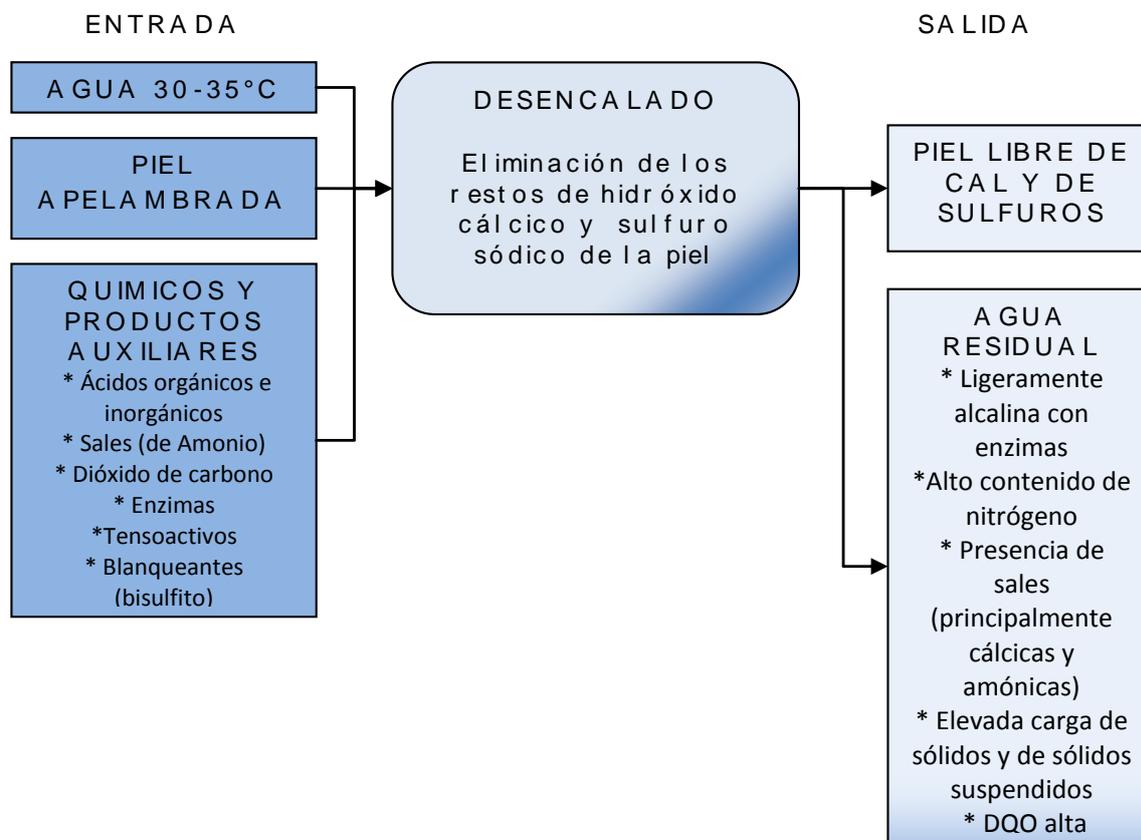
La operación de desencalado genera impactos tanto en la cantidad como en la calidad de sus aguas residuales. Se estima que se generan aguas residuales de desencalado en un proceso convencional alrededor de 7 a 11 m<sup>3</sup>/t de piel cruda y en procesos de tecnología avanzada de 1 a 4 m<sup>3</sup>/t de piel cruda, que bien podría representar el 22% de la descarga total y en cuanto a sus efectos ambientales en la tabla 5, aparece una relación de la carga contaminante expresada en kg por tonelada de piel procesada.

<b>Kg/ t piel cruda</b>	<b>C</b>	<b>A</b>
Sólidos suspendidos	8 -14	8 -14
DQO	13 – 20	13 – 20
DBO	5 – 9	5 – 10
Cr	----	-----
Sulfuro	0,1 – 0,3	0 – 0,1
NKT	3 – 5	0,6 – 1,5
Cloruro	2 -4	1 – 2
C=Convencional A=Avanzado (Después de la implementación de opciones de minimización de desechos)		

**Tabla 5. Carga contaminante del desencalado. Fuente: Andhra Pradesh Pollution Control Board, Cleaner Production Cell. Publication124, April 2005**

A nivel general, los impactos ambientales de las aguas provenientes del desencalado, lo podemos visualizar en la ilustración 13.

**Ilustración 13. Entradas y salidas del proceso de desencalado**



Sin embargo el uso de uno u otro desencalante, determinará qué efectos serán más relevantes a nivel ambiental, por lo que a continuación se expondrán los principales impactos al usar sales amónicas o dióxido de carbono, que son los principales agentes desencalantes utilizados. De allí la importancia del estudio de este proceso.

#### **8.4 REACCIONES QUÍMICAS Y PRINCIPALES EFECTOS AMBIENTALES DEL USO DE SALES AMÓNICAS**

Las sales amónicas son utilizadas como agentes desencalantes convencionales y son los productos químicos más comúnmente usados en el proceso de desencalado. Como por ejemplo el sulfato de amonio o el cloruro de amonio. Las ventajas son las siguientes:

- ✚ Reaccionan rápidamente con la cal y producen compuestos solubles en agua.
- ✚ Actúan como “buffer” y no afectan la calidad del cuero incluso cuando son añadidos en exceso.

✚ Son de bajo costo para su uso.

El descalcado se fundamenta en la reacción de doble descomposición entre el hidróxido cálcico y las sales amónicas, en virtud de la cual se substituye la cal por el amoníaco, formando éste con el exceso de sales amónicas del baño, una solución tampón de alcalinidad inferior a la del amoníaco.



Las sales amónicas se hidrolizan poco, sólo pueden combinarse con la cal disuelta entre fibras, pero no desplazan el calcio combinado con el colágeno. Por ello, se consideran más efectivas las sales amónicas de ácidos orgánicos tipo formiato, acetato, lactato o butirato amónico, que en soluciones acuosas están más hidrolizadas que el sulfato o cloruro amónico, pudiendo incluso neutralizar la cal combinada.

El principal impacto en cuanto a la química del agua en el uso de las sales amónicas, está relacionado con la generación de agua residual ligeramente alcalina y con elevados valores de Nitrógeno Total Kjeldalh, que refleja la suma del nitrógeno orgánico y el nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ).

El descalcado con sales de amonio genera una alta contaminación por nitrógeno, y se estima que puede ser alrededor del 40% de la descarga total. El nitrógeno es un importante nutriente, con una alta demanda de oxígeno que puede estimular a la eutrofización, que consiste en el aumento masivo del crecimiento de algas en el agua debido a un aumento del aporte de nutrientes.

La alta concentración de iones amonio en sus residuos líquidos, son un problema para esta industria, ya que alrededor del 70% de las descargas de los iones amonio son el resultado de las sales de amonio, usadas en el descalcado y rendido. También se sabe que el nitrógeno amoniacal puede resultar tóxico para la vida acuática y suponen una disminución de la presencia de oxígeno en las masas de agua. Esto se debe al proceso de nitrificación, que consiste en la oxidación del biológica del amonio a nitritos y nitratos, el cual es realizado por bacterias autótrofas, llamadas nitrificantes, que usan el oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) como aceptor

de electrones, es decir, como oxidante y el carbono inorgánico como fuente de carbono ( $\text{CO}_2$  o  $\text{HCO}_3^-$ ). El proceso de nitrificación se resume en las siguientes reacciones:

Reacción 1ª fase:  $\text{NH}_4^+ + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$  (Realizado por las bacterias nitrosomas)

Reacción 2ª fase:  $\text{NO}_2^- + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$  (Realizado por las bacterias nitrobacter)

Reacción total:  $\text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Podemos mencionar algunos efectos nocivos para la salud ocasionada por los nitritos y nitratos como los siguientes:

- ✚ La contaminación por  $\text{NO}_3^-$  del agua, puede provocar enfermedades como la metahemoglobinemia y cáncer gástrico.
- ✚ Reacciones con la hemoglobina en la sangre, causando una disminución en la capacidad de transporte de oxígeno por la sangre (nitrito).
- ✚ Disminución del funcionamiento de la glándula tiroidea (nitrato).
- ✚ Bajo almacenamiento de la vitamina A (nitrato).
- ✚ Producción de nitrosaminas, las cuales son conocidas como una de la más común causa de cáncer. (nitratos y nitritos).

## **8.5 REACCIONES QUÍMICAS Y PRINCIPALES EFECTOS AMBIENTALES DEL USO DEL DIÓXIDO DE CARBONO**

El uso del dióxido de carbono como agente descalcificante es una tecnología de menor impacto ambiental que el uso de sales amónicas, y éstas son las ventajas que la hacen una alternativa atractiva frente a las técnicas convencionales:

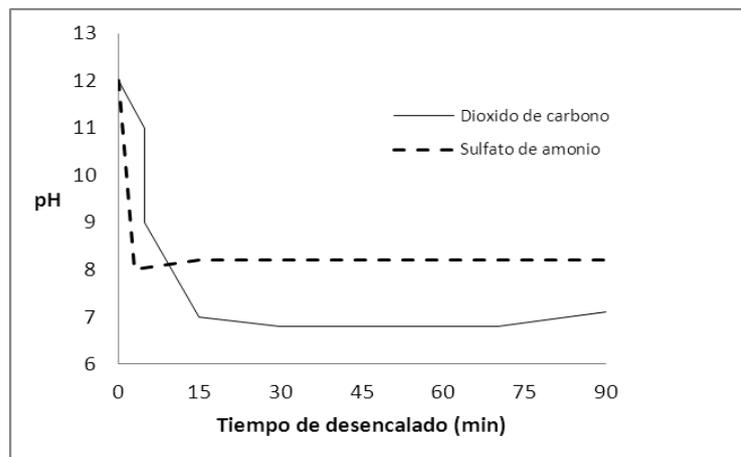
- ✚ Reducción de un 20-30% del nitrógeno Kjeldahl de las aguas.
- ✚ Reducción de los olores de amoníaco en la planta.
- ✚ Fácil operación.
- ✚ Adaptabilidad para la automatización.
- ✚ Bajo capital de inversión

La reacción del dióxido de carbono con la cal en el cuero es bastante sencilla es la siguiente:

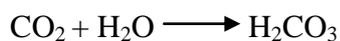


Una mirada más cercana a la curva pH vs. CO<sub>2</sub> (ilustración 14) revela una desaceleración en la reducción del pH alrededor de 8.5. Este pH representa el equilibrio entre la cal y el bicarbonato de calcio. Como se continúa añadiendo CO<sub>2</sub>, ésta reacción se desplaza más hacia el bicarbonato y se reanuda la reducción del pH. También se observa que el pH se eleva ligeramente al final del proceso de desencalado. El flujo de CO<sub>2</sub> es realmente suspendido antes de que haya finalizado por completo la etapa de desencalado. Las trazas remanentes de cal reaccionan con el CO<sub>2</sub> y el pH comienza a aumentar. Esto es parte de la optimización del proceso y se evita que el dióxido de carbono, sea derrochado.

**Ilustración 14. Comportamiento del pH con el uso de sales de amonio y dióxido de carbono. Fuente: JALCA, Volumen 85, 1990**

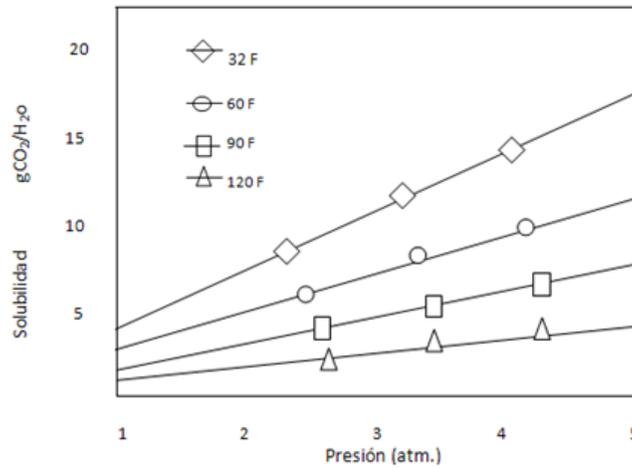


Además de la reacción anterior el dióxido de carbono reacciona con el agua y al ser más pesado que el aire, se asienta en la superficie del baño, y se disuelve fácilmente para formar ácido carbónico (un ácido débil).



Esta solubilidad depende de la temperatura y la presión. Tal como se muestra en la ilustración 15, en la cual se observa que a bajas temperaturas y a altas presiones se favorecen las condiciones de solubilidad.

**Ilustración 15. Solubilidad del dióxido de carbono en agua Vs Presión y Temperatura. Fuente: JALCA, Volumen 85, 1990**



En cuanto a los impactos ambientales que deben controlarse está la generación de ácido sulfhídrico. A un pH de 7.0, que es el punto de equilibrio asociado con el desencalado con dióxido de carbono, casi todos los iones de sulfuro disponibles en el baño evolucionan como ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S). Este gas es más pesado que el aire, es inflamable, incoloro y tóxico.

El ácido sulfhídrico es absorbido por las vías respiratorias y si es absorbido en grandes cantidades puede provocar un paro respiratorio como consecuencia de una parálisis respiratoria central, esto se debe a que el H<sub>2</sub>S libre en la sangre reduce su capacidad de llevar el oxígeno deprimiendo, con ello al sistema nervioso. Las concentraciones suficientemente altas bloquean el nervio frénico dando lugar a un colapso y muerte inmediato por fallas respiratorias.

En concentraciones medianas y pequeñas, pueden ocasionar mareo, dolor de cabeza, náuseas, vómitos e incluso edemas e hinchamientos de tejidos conjuntivos con escozor y lágrimas en

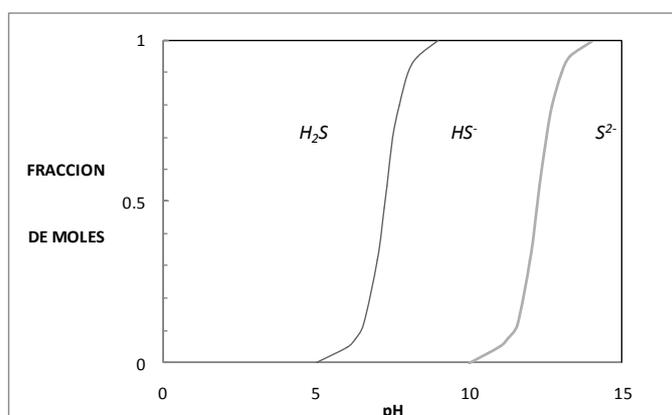
los ojos e irritación en las vías respiratorias. En la tabla 6, están descritas las consecuencias a diferentes concentraciones del ácido sulfhídrico.

Concentración de H <sub>2</sub> S (ppm)	Consecuencias
1000-5000	Pérdida de conocimiento y convulsión espasmódica. Muerte después de algunos minutos
700-900	Grave intoxicación. Muerte a los 30 -60 minutos.
300-700	Intoxicación subaguda después de 15-30 minutos
200-300	Grave intoxicación local de las mucosas, con síntomas de intoxicación después de 30 minutos
150-100	Irritación de ojos y vías respiratorias
Menos de 100	No hay riesgo de intoxicación

**Tabla 6. Riesgos a la salud por concentración de ácido sulfhídrico. Fuente: Química técnica de tenería. Editorial Igualada 1985**

Tal como lo muestra la ilustración 16, la formación de H<sub>2</sub>S depende del pH. Es decir, cuando el pH decrece, se forman los iones HS<sup>-</sup>. Después se convierten en sulfuro de hidrógeno.

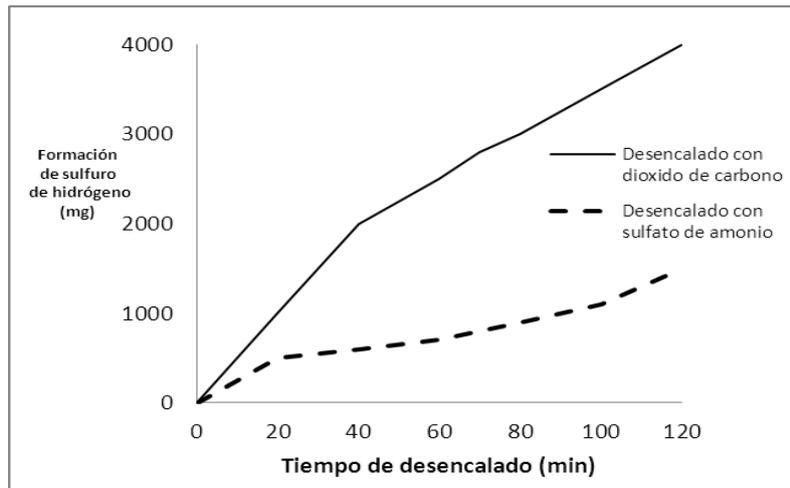
**Ilustración 16. Relación entre la formación de H<sub>2</sub>S y el pH. Fuente: JALCA, Volumen 85, 1990**



Si no se toman las medidas preventivas, el sulfuro de hidrógeno puede ser generado durante el descalcado con sales de amonio. Este a menudo es pasado por alto porque el olor del amoníaco enmascara el olor del H<sub>2</sub>S.

Una vez más si no se tienen medios para evitarlo, el pH más bajo asociado con el CO<sub>2</sub>, dará lugar a la formación de H<sub>2</sub>S en mayor grado que con la técnica tradicional, como se aprecia en la ilustración 17.

**Ilustración 17. Formación de H<sub>2</sub>S durante el descalcado. Fuente: JALCA, Volumen 85, 1990**





## 9. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La parte experimental del presente trabajo fin de master se ha desarrollado en 5 etapas:

**1. Caracterización.** El primer paso consiste en caracterizar el agua residual proveniente del proceso de descalcado explicado anteriormente. Cabe anotar que en el mismo baño se realiza el proceso de rendido. Se analizarán tres tipos de muestras, según el descalcante utilizado:

Muestra 1. **CUELLOS:** Descalcado con sales amónicas.

Muestra 2. **FOULARD:** Descalcado con dióxido de carbono y algo de sales amónicas.

Muestra 3. **SANOTAN:** Descalcado con dióxido de carbono.

**2. Estudio de opciones de pre-filtrado.** Se estudian opciones de pre-filtrado con el fin de retirar sólidos suspendidos, antes de la utilización de las membranas de ultra y micro-filtración, para minimizar su ensuciamiento. Además se realiza un estudio de tamaño de sólidos con filtros de diferentes micrajes.

**3. Fase experimental con membranas.** La fase de experimentación con membranas se realiza en un módulo de geometría plana y por ende con membranas de esa misma geometría de tipo polietersulfona: De 150 kDa (UF), FORM 002 FRAY 10 kDa (UF), FORM 005 FRAY 0,1  $\mu\text{m}$  (MF) para cada una de las muestras.

Se determinan las medidas más importantes como la permeabilidad, la densidad de flujo de permeado y análisis de ensuciamiento, así como la caracterización del permeado. Total: 9 ensayos.

**4. Estudio de opciones de pre-tratamiento.** Con el fin de mejorar la calidad del agua, es conveniente realizar un pre-tratamiento adecuado para optimizar la eficiencia del proceso de membrana. En este apartado se realiza un estudio de sedimentabilidad, test de jarra (“jar test”) y precipitación selectiva de proteínas, para disminuir parámetros contaminantes.

**5. Reutilización del agua residual de descalcado.** En esta etapa se define la muestra de agua residual en la que se profundizará el estudio para su reutilización, la opción adecuada para su pre-tratamiento, estudio de tamaño de partícula, así como la membrana a utilizar, con base a los ensayos preliminares y la presión óptima de trabajo. Se obtendrá suficiente agua

tratada con el objeto que la empresa pueda reutilizarla en su proceso y así comprobar la eficacia del tratamiento propuesto.

## **9.1 CARACTERIZACIÓN**

### **a) Toma de muestras**

Es la primera operación que se realiza y es fundamental para comprobar la validez de los resultados analíticos. Las muestras provienen directamente del proceso industrial de desenchalado de una fábrica de curtidos y son recogidas tras el escurrido del bombo en el depósito de acumulación de estas aguas. Son debidamente etiquetadas e identificadas.

### **b) Conservación de las muestras**

Para evitar que algunos parámetros físico-químicos presenten variaciones, las muestras son protegidas de la luz y el calor en una nevera de conservación a 3°C. Los recipientes de almacenamiento de las muestras son de polietileno de cuello ancho, debidamente identificados.

### **c) Parámetros a determinar**

Los parámetros a determinar son:

-  pH
-  Conductividad
-  DQO
-  Sólidos Totales
-  Sólidos suspendidos
-  Calcio
-  Nitrógeno Total
-  Sulfuros: Bajo la premisa de que los sulfuros sólo se presentan en pH superiores a 10.  
Se analizarán en caso de superar ese valor de pH.

#### d) Procedimiento de análisis y equipos utilizados

Los equipos de medición como la balanza electrónica, el medidor de pH y de conductividad, previamente son calibrados para evitar errores en la medición. En las tablas 7 y 8, se describen los equipos utilizados y los métodos de análisis.

Equipo	Descripción
Balanza electrónica	Balanza analítica Kern ABJ 120-4M Capacidad: 120g Carga mínima: 10 mg Reproducibilidad: 0,001g
Medidor de pH	CRISON pH Meter GLP 21+ Resolución 0.1/0.01/0.001 pH Temperatura: -20 a 150°C Error de medición: $\leq 0.005$
Conductímetro	CRISON EC- Meter GLP 31+ Resolución: Conductividad 0.001* $\mu\text{S}$ ...1000** mS/cm Temperatura: -20 a 150°C Error de medición: $\leq 0.5\%$

**Tabla 7. Descripción de equipos de medición**

Parámetros	Descripción del método
Demanda Química de Oxígeno	Test en cubetas DQO. Indica la cantidad de oxígeno procedente de dicromato potásico, que bajo condiciones de trabajo del procedimiento indicado (2 horas a 148°C), reacciona con las sustancias oxidables contenidas en Digestión con dicromato potásico en medio ácido. 1 mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ corresponde a 1,5 moles de $\text{O}_2$ . La muestra de agua se oxida con una solución sulfúrica caliente de dicromato de potasio y sulfato de plata como catalizador. Los cloruros son enmascarados con sulfato de mercurio. A continuación se determina fotométricamente la concentración de los iones $\text{Cr}^{3+}$ . Intervalo de medida: 500- 10.000mg/L Exactitud: Max $\pm 150$
Sólidos Totales	Materia sólida que permanece como residuo después de una evaporación y secado de una muestra de volumen determinado, a una temperatura de 103°C a 105°C. 1. Peso del crisol donde se depositará la muestra de agua residual. (P1) 2. Con una alícuota de 50 ml se deposita la muestra de agua en el crisol y se coloca en la estufa a 103 -105°C hasta que se evapore totalmente. 3. Dejar enfriar el crisol con los sólidos que han quedado en ella y pesar. (P2) La diferencia entre P2 y P1, dividido entre el volumen de muestra (50 mL), es el valor deseado.
Sólidos suspendidos	Filtración por filtro de 0,45 $\mu\text{m}$ . 1. Preparación de los filtros: Insertar el filtro circular en el aparato de filtración y lavarlos con 25 ml de agua destilada. Continuar la succión hasta remover todas las trazas de agua, y descartar el filtrado. Colocar el filtro en un vidrio-reloj y secar en una estufa a 103-105°C por 1 h. Dejar enfriar en un desecador y pesar, (P1) 2. Análisis de muestras: Tomar una alícuota de muestra de 25 mL y colocarla en el equipo de filtración previamente ensamblado e iniciar la succión con la ayuda de una bomba. Una vez termina la filtración, remover cuidadosamente el filtro del aparato de filtración y colocarlo en el vidrio-reloj. Secar en una estufa a 103-105°C, mínimo durante 1 h; dejar enfriar en un desecador hasta temperatura ambiente y pesar. (P2) Restamos los pesos calculados P2 – P1, y lo dividimos entre el volumen de muestra, que son 25 ml , obteniendo el valor deseado

Calcio	<p>Test en cubetas Calcio.</p> <p>En solución neutra los iones de calcio reaccionan con púrpura de ftaleína formando un colorante violeta que se determina fotométricamente.</p> <p>Intervalo de pH: 3 – 9</p> <p>Intervalo de medida: 10 – 250mg/L</p> <p>Exactitud: Max <math>\pm 7</math></p>
Nitrógeno Total	<p>Test en cubetas Nitrógeno total</p> <p>Los compuestos orgánicos e inorgánicos de nitrógeno se transforman en nitratos por el método Koroleff por tratamiento con un oxidante en un termorreactor.</p> <p>Estos nitratos, en solución sulfúrica, forman con 2,6 – dimetilfenol (DMP), el compuesto 4-nitro-dimetilfenol que se determina fotométricamente.</p> <p>Intervalo de medida: 10 – 150 mg/L</p> <p>Exactitud: Max <math>\pm 6</math></p>

**Tabla 8. Procedimiento de análisis**

## **9.2 ESTUDIO DE OPCIONES DE PRE-FILTRADO**

Se realiza un pre-filtrado de las muestras de agua residual, como paso previo al uso de las membranas, con el fin de reducir la carga de sólidos y evitar un rápido ensuciamiento de las mismas.

Se lleva a cabo, utilizando filtros de diferentes tamaños de poro y se caracteriza nuevamente la muestra para evaluar y comprobar la reducción de sólidos, así como demás parámetros contaminantes. Al mismo tiempo, se realiza un estudio de tamaños de partículas, haciendo pasar el agua residual por filtros de diferentes micrajes para determinar el rango de tamaño en el que se sitúan las partículas de cada muestra.

## **9.3 ESTUDIO EXPERIMENTAL CON MEMBRANAS**

El protocolo de actuación para la fase experimental de las membranas es el siguiente:

### **a) Medición de pH y conductividad. Filtración con malla de 150 $\mu\text{m}$ .**

Esta medición se realiza antes de comenzar los ensayos con las membranas, para comprobar que el agua residual no ha presentado cambios. Además, se filtra el agua residual con la malla de 150  $\mu\text{m}$  para eliminar sólidos de mayor tamaño y evitar que lleguen a las membranas, obstruyéndolas rápidamente.

### **b) Filtración con agua destilada para determinación de la permeabilidad inicial**

Toda membrana antes de su uso con el agua residual posee una permeabilidad característica, que disminuye después de ser utilizada. Debe calcularse a recirculación total es decir recirculando el rechazo y el permeado. La permeabilidad inicial se mide haciendo pasar el agua destilada por la membrana a diferentes presiones ( $\Delta P$ ), y midiendo el caudal de permeado ( $Q_p$ ), es decir cuánto tiempo tarda en llegar a un volumen determinado. Luego se calcula la densidad de flujo de permeado que se obtiene dividiendo el caudal de permeado ( $Q_p$ ) entre el área de la membrana, según la siguiente ecuación:

$$J = \frac{Q_p}{A} = (\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$$

Donde,

$J$ : Densidad de flujo de permeado

$Q_p$ : Caudal de permeado (L/h)

$A$ : Área de la membrana ( $\text{m}^2$ )

Se grafican estos resultados colocando en el eje Y la densidad de flujo de permeado y en el eje X, los valores de ( $\Delta P$ ), obteniéndose una línea recta cuya pendiente es la permeabilidad inicial.

### **c) Filtración a recirculación total**

En esta etapa se define la presión de trabajo y se establece que tanto el rechazo como el permeado es recirculado, a excepción del permeado final que deberá analizarse.

Se calcula la densidad de flujo de permeado ( $J$ ) cada quince minutos, hasta completar 75 minutos, que es la duración del ensayo. El flujo de permeado se calcula midiendo primero el caudal de permeado y luego dividiendo este valor por el área de la membrana, con la ecuación del subapartado b.

Los ensayos son realizados a la misma temperatura, por lo cual la muestra es sumergida en un baño atemperado, para lograr este objetivo.

#### **d) Limpieza con agua**

Una vez se utiliza la membrana con el agua residual objeto de estudio, se realiza la limpieza de la misma, con agua destilada alrededor de 10 minutos para la eliminación del ensuciamiento reversible.

#### **e) Filtración con agua destilada para determinación de la permeabilidad final**

Nuevamente se realiza la filtración con agua destilada y se grafica el caudal de permeado con ( $\Delta P$ ), se halla la pendiente de esta recta, que será la permeabilidad final.

#### **f) Análisis del permeado final**

El permeado recogido en los últimos minutos del ensayo (subapartado c) no se recircula sino que se caracteriza, para medir su pH, Conductividad, DQO y Nitrógeno total.

#### **g) Membrana en baño**

Cada membrana es etiquetada y almacenada en agua destilada para su conservación.

### **9.3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO**

El equipo consta de un recipiente que contiene el agua de alimentación (A), que preliminarmente, será agua destilada, para determinar la permeabilidad inicial y posteriormente en los ensayos serán las muestras de aguas residuales CUELLOS, FOULARD y SANOTAN.

El recipiente con el agua de alimentación se encuentra dentro de un baño atemperado (B), para mantener la misma temperatura, la cual es medida con un termómetro (T). El agua por medio de una bomba peristáltica (BP) es conducida al módulo de la membrana, llamado RayFlow (RF), de geometría plana.

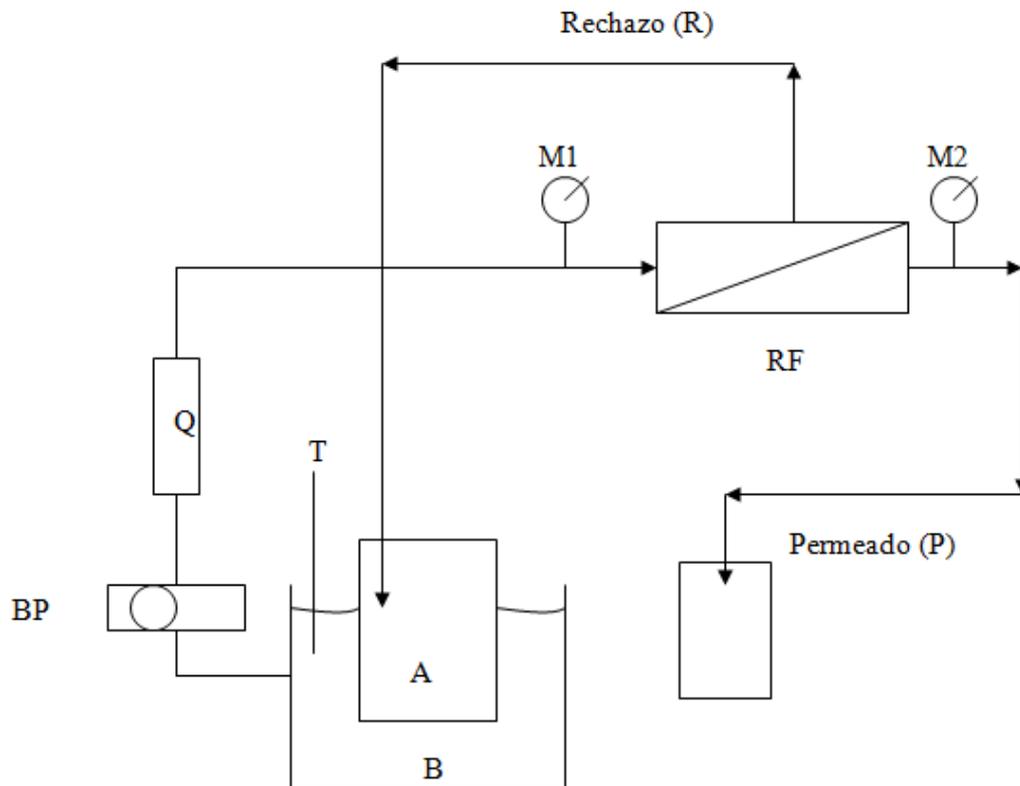
La presión es controlada con la ayuda de manómetros que están ubicados a la entrada y salida del módulo de la membrana, los que denominaremos M1 y M2. La máxima lectura de los manómetros es de 3 bar.

El caudal de entrada es controlado con un caudalímetro (Q), cuyas unidades son litros/hora.

Una vez el agua atraviesa la membrana, surgen dos flujos, el de rechazo que es aquella corriente que lleva las partículas que no son atravesadas por la membrana (R) y el permeado (P) que si la atraviesa. Ambos flujos se recirculan durante el ensayo, a excepción del permeado final, que es almacenado para su caracterización.

El esquema de funcionamiento se muestra en la ilustración 18.

**Ilustración 18. Esquema de funcionamiento del equipo**



**A:** Alimentación

**B:** Baño atemperado

**T:** Termómetro

**BP:** Bomba peristáltica

**Q:** Caudalímetro

**M1:** Manómetro de entrada

**M2:** Manómetro de salida

**RF:** Módulo de membrana

**P:** Permeado

**R:** Rechazo

Los equipos del proceso con membranas de geometría plana se pueden observar en la ilustración 19 y un acercamiento del módulo donde se alojan las membranas en la ilustración 20.

**Ilustración 19. Proceso de membrana**



**Ilustración 20. Módulo plano Rayflow**



### **9.3.2 DESCRIPCIÓN DE LAS MEMBRANAS**

En el mercado se ofrecen muchos tipos de membrana, sin embargo para los ensayos, se emplean de tipo polietersulfona, porque suelen ser utilizadas para aguas residuales industriales:

- ✚ 150 kDa (Ultrafiltración)
- ✚ FORM 002 FRAY 10 kDa (Ultrafiltración)
- ✚ FORM 005 FRAY 0,1  $\mu\text{m}$  (Microfiltración)

Son membranas fuertes de película micro-porosa que se construyen a partir de un polímero, la polietersulfona, resistente a los ácidos y a las bases. Su fortaleza y durabilidad derivan en ventajas durante el uso cuando este implica una manipulación agresiva o equipos automatizados.

Dada su inherente porosidad uniforme y el tamaño de poros controlado, la membrana de PES resulta eficaz para eliminar partículas durante filtraciones en general, son hidrófilas y vienen recubiertas de una fina capa protectora que es eliminada fácilmente con flujos de agua. Además son muy resistentes y pueden trabajar a altas presiones.

Las membranas Form 002 Fray 10 kDa y la Form 005 Fray 0,1  $\mu\text{m}$ , son de la empresa Orelis. Sus características se ilustran en la tabla 9.

<b>Características generales</b>	Configuración de la membrana	Plana
	Material soporte de la membrana	Poliamida 6.6
	Material membrana	PES
	Tamaño de poro	10kDa = 0,01 $\mu\text{m}$ 0,1 $\mu\text{m}$
<b>Resistencia mecánica</b>	Presión máxima de servicio	7 bar
<b>Resistencia térmica</b>	Temperatura máxima de servicio	50°C
<b>Resistencia química</b>	Rango de pH admisible	3 a 14
	Temperatura de almacenamiento	1°C < T < 30°C

**Tabla 9. Características generales de la membrana de 10 kDa y 0,1  $\mu\text{m}$**

La membrana de 150 kDa es fabricada por Microdyn-Nadir, se suelen emplear en biorreactores de membranas. Trabaja a muy baja presión y es de bajo ensuciamiento (ver tabla 10).

<b>Características generales</b>	Configuración de la membrana	Plana
	Material soporte de la membrana	Cloruro de polivinilo
	Material membrana	PES
	Tamaño de poro	150kDa = 0,04 $\mu$ m
<b>Resistencia mecánica</b>	Presión máxima de servicio	0,4 bar
<b>Resistencia térmica</b>	Temperatura máxima de servicio	5 - 55°C
<b>Resistencia química</b>	Rango de pH admisible	2 a 11
	Temperatura de almacenamiento	1°C < T < 30°C

**Tabla 10. Características generales de la membrana de 150 kDa**

## **9.4 ESTUDIO DE OPCIONES DE PRE-TRATAMIENTO**

### **9.4.1 ESTUDIO DE SEDIMENTABILIDAD**

Previo al estudio de las opciones de pre-tratamiento se realizó un análisis de la sedimentabilidad del agua residual, que consiste en colocar un volumen de 1 litro en el cono imhoff, para observar qué ocurría más allá de los treinta minutos reglamentarios de la  $V_{30}$ .

### **9.4.2 COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN-SEDIMENTACIÓN**

Una de las opciones de pre-tratamiento consideradas es la coagulación/floculación/sedimentación. Este proceso se simula a través de un test de Jarras (“jar test”), que es un procedimiento de gran utilidad en el tratamiento de aguas residuales, a escala de laboratorio, para luego aplicarlo a escala industrial y tiene como objetivo seleccionar la dosis óptima del coagulante y del polielectrolito.

En este ensayo se utiliza un coagulante inorgánico, para lograr la desestabilización de la carga de la materia coloidal y la materia finamente dividida en suspensión. En este caso se empleará inicialmente cloruro férrico y posteriormente sulfato de aluminio. También se utiliza un coadyudante de la coagulación que suelen ser polielectrolito orgánico soluble. Una vez desestabilizada la carga de las partículas, pueden aglomerarse como resultado de la colisión de las mismas, a lo que se denomina floculación.

El protocolo del test de jarra es el siguiente:

### **a) Caracterización de la muestra a tratar.**

La muestra de agua residual suministrada por la empresa, debió caracterizarse para conocer las condiciones de partida del agua residual en cuanto a pH, conductividad, demanda química de oxígeno, sólidos totales, sólidos suspendidos, calcio, nitrógeno total y turbidez.

### **b) Filtrado de la muestra.**

Para evitar posibles errores en la aplicación del método del test de jarras, se empleó un filtro de 150  $\mu\text{m}$  para retirar material sólido de gran tamaño.

### **c) Determinación de la dosis óptima del coagulante.**

Los pasos son los siguientes:

1. Llenar las 4 jarras con agua residual hasta un volumen de 900 ml.
2. Adicionar el coagulante en cada jarra, pero a diferentes concentraciones: 200, 300 y 400 ppm (mg/L).
3. Se pone en marcha el equipo a 120 rev/min durante 5 minutos.
4. Luego se agrega el polielectrolito en todas las jarras de tal manera que la concentración sea la misma.
5. Reducción de la velocidad a 30 rev/min.
6. Continuar la agitación a esta velocidad durante 15 minutos.
7. Suspender la agitación.
8. Una vez suspendida la agitación, se procede a realizar la  $V_{30}$ , que consiste en dejar decantar durante 30 minutos en los conos imhoff las muestras contenidas en cada una de las jarras.
9. Retirar una porción del sobrenadante, para realizar las mediciones de pH, conductividad y turbidez.
10. Determinar dosis óptima, teniendo en cuenta que se opta por la de menor turbidez sin exceso de reactivo.

#### **d) Determinación de dosis óptima del polielectrolito.**

Se repiten los pasos anteriores, pero dejando fija la concentración óptima del coagulante en cada una de las jarras (paso a) y se varía la concentración del polielectrolito de 1, 2 3 y 4 ppm (paso d).

#### **9.4.3 PRECIPITACIÓN SELECTIVA DE LAS PROTEÍNAS**

Como se ha explicado anteriormente, en el agua residual del desencalado se encuentran proteínas no fibrosas y las degradadas en la hidrólisis del pelo de los animales, por lo que se realiza un ensayo para hallar el punto isoeléctrico de las mismas y así lograr su precipitación, de tal manera que se puedan eliminar, disminuyendo la turbidez de los efluentes.

El punto isoeléctrico es el pH al que una sustancia anfótera (sustancia que puede reaccionar como un ácido o como una base) tiene carga neta cero. El concepto es particularmente interesante en los aminoácidos y también en las proteínas. A este valor de pH la solubilidad de la sustancia es casi nula. El protocolo es el siguiente:

- a. Se toma una muestra de 500 ml de agua residual y se baja paulatinamente el pH con ácido, hasta que llegue a un pH de 6. En este caso se utilizó ácido clorhídrico (37%).
- b. Dejar reposar 30 minutos. Observar si ocurre algún cambio.
- c. Disminuir paulatinamente el pH hasta 5.
- d. Dejar en reposo 30 minutos. Observar si ocurre algún cambio
- e. Por último bajar el pH hasta 4 y dejar reposar 30 minutos.
- f. Observar si ocurre precipitación.

#### **9.5 REUTILIZACIÓN**

Como se ha dicho anteriormente, en esta etapa se define la muestra de agua residual en la que se profundizará el estudio para su reutilización, según las exigencias de la industria.

Se realizan ensayos de pre-tratamiento, como la coagulación-floculación y la precipitación selectiva de proteínas, descritos en el apartado 9.4.

El estudio de tamaño de sólidos, la obtención de la presión óptima de trabajo con la membrana seleccionada y el flujo de permeado, así como la comprobación del proceso de descalcado, se describen a continuación.

### **9.5.1 ESTUDIO DE TAMAÑO DE SÓLIDOS**

Con el objeto de realizar un estudio más pormenorizado del tamaño de sólidos de la muestra de agua residual, se utiliza el equipo Mastersizer 2000 (ilustración 21) del Instituto de Ingeniería de Alimentos para el desarrollo (IIAD). Este equipo emplea la difracción láser, capaz de medir partículas desde 20 nm en pocos segundos. Las partículas son atravesadas por un haz láser, produciéndose una dispersión de luz, cuya intensidad y ángulo son dependientes de su tamaño, es decir este equipo utiliza la unidad óptica para captar la pauta real de dispersión de un campo de partículas y con ello determina la distribución de los diferentes tamaños de partículas dentro de la misma muestra. La teoría aplicada presupone que las partículas que se están midiendo son esferas perfectas, a pesar de que en la práctica difícilmente es así. Una manera de conseguir un único número para describir una partícula de forma irregular es la de comparar algún elemento de la partícula con una partícula esférica imaginaria. En consecuencia, el Mastersizer utiliza el volumen de la partícula para medir su tamaño.

Para interpretar los resultados es necesario tener presente que la distribución fundamental de las partículas obtenida por medio de ésta técnica está basada en el volumen y que los resultados se expresan en términos de esferas equivalente. Sin embargo, el equipo también puede aplicar la técnica de conteo de partículas haciendo un análisis de imagen, el cual mide y reporta el número de partículas de un determinado tamaño.

En la comparación de la distribución del volumen y número, es importante recordar que hay una relación cúbica entre el tamaño de la partícula y el volumen. Si una muestra contiene una partícula de 500 micras y un millón de partículas de 5 micras se analizó usando la técnica basada en el volumen, la contribución de ese tamaño de partículas a la distribución total es equivalente. Si esta distribución fuera expresada en términos de números de partículas, la presencia de la partícula de 500 micras puede ser vista como insignificante con respecto a la distribución total.

Los métodos basados en el volumen son muy sensibles a la aparición de un número reducido de grandes partículas con una distribución determinada, debido a su gran volumen. A la inversa las técnicas basadas en número son muy sensibles a la aparición de partículas finas dentro de una muestra, ya que son normalmente presentes en grandes cantidades. Teniendo en cuenta esto, es generalmente el caso de la técnica basada en número que reporta un tamaño de partícula más fina en comparación las técnicas basadas en el volumen.



**Ilustración 21. Equipo para la determinación de tamaño de partícula: Mastersizer 2000.**

### **9.5.2 DETERMINACIÓN DE LA PRESIÓN ÓPTIMA DE TRABAJO**

Para la determinación de la presión de trabajo transmembranal, se realizan ensayos a diferentes presiones con el objeto de elegir aquella en la cual se obtiene mejor caracterización y mayor densidad de flujo de permeado. El protocolo de actuación es el siguiente:

#### **a. Medición de pH y conductividad. Filtración de seguridad con malla de 150 $\mu\text{m}$**

Esta medición se realiza simplemente para comprobar que el agua residual no ha presentado cambios. Además, se filtra el agua residual con la malla de 150  $\mu\text{m}$  para eliminar sólidos de mayor tamaño y evitar que lleguen a las membranas, obstruyéndolas rápidamente.

### **b. Filtración con agua destilada para determinación de la permeabilidad inicial**

La permeabilidad inicial se calculará como se describió en el apartado 9.3.

### **c. Determinación de la densidad de flujo de permeado.**

Se hace pasar el agua residual a través del módulo de la membrana, estableciéndose que tanto el rechazo como el permeado es recirculado, a excepción del permeado final y se calcula la densidad de flujo de permeado (J) a intervalos de tiempo cortos para tener la gráfica aún más exacta, hasta completar 90 minutos, que es la duración del ensayo. El procedimiento es el mismo descrito en el apartado 9.3.

### **d. Limpieza de la membrana**

Una vez se termina el ensayo con el agua residual, se realiza la limpieza de la misma, de la siguiente forma:

- ✚ Primero se hace circular agua destilada durante quince minutos a baja presión y se calcula la permeabilidad.
- ✚ Luego se utiliza una solución de hidróxido de sodio a pH=9, a baja presión, para eliminar los componentes orgánicos adheridos a la membrana, durante quince minutos a recirculación total.
- ✚ Nuevamente se hace pasar agua destilada a baja presión, durante quince minutos y se mide nuevamente la permeabilidad.
- ✚ Posteriormente se utiliza en el circuito, una solución de ácido cítrico a pH=3, a baja presión, durante quince minutos, para eliminar componentes inorgánicos de la membrana, a recirculación total.
- ✚ Por último se hace pasar agua destilada durante 15 minutos, para determinar la permeabilidad final.

#### **e. Análisis del permeado final**

El permeado final no se recircula sino que se caracteriza, para medir su pH, Conductividad, DQO, Turbidez y Nitrógeno total.

#### **f. Membrana en baño**

La membrana es almacenada en agua destilada para su conservación.

Es importante comentar que para determinar la presión óptima de trabajo, es necesario partir de las mismas condiciones en la membrana en cada ensayo, por lo que la permeabilidad se debe recuperar al menos en un 80%. Por tal motivo la limpieza de la membrana es mayor.

#### **9.5.3 OBTENCIÓN DE PERMEADO**

El permeado se obtiene una vez establecidas las condiciones óptimas de trabajo. Durante los 15 primeros minutos el permeado es desechado, porque es el tiempo en el cual se espera el proceso se estabilice y a partir de allí, se acumula para ser almacenado en una nevera a 3°C.

Por último, se realiza el lavado de la membrana con el protocolo descrito en el apartado 9.5.2, primero con hidróxido de sodio y luego con ácido cítrico. Al final de cada jornada la membrana se deposita en un baño de agua destilada hasta su nuevo uso.

#### **9.5.4 COMPROBACIÓN DEL DESENCALADO**

Es importante destacar que una vez desencalada la piel queda floja y blanda. Se dice que esta “caída” mientras que anteriormente estaba “hinchada”. La eliminación de la cal es necesaria antes de empezar la curtición, lo que nos obliga a controlar la cantidad eliminada en la operación de desencalado. Esto se realiza agregando unas gotas de fenolftaleína sobre el corte de la piel. Es importante realizar esta operación en varias muestras de pieles para ser representativa y además, dentro de la misma piel.

La disolución de fenolftaleína es un líquido incoloro que se enrojece inmediatamente por encima de un pH 8,5; indicándonos si queda una mayor o menor cantidad de cal.

Una idea también del grado de desencalado, nos lo dá el pH final del baño. Normalmente debe quedar neutro o ligeramente alcalino. Si el pH final del baño fuera ácido, nos indicaría que el producto desencalante no se ha difundido suficientemente dentro de la piel y por tanto el proceso de neutralización de la cal no estará concluido.

## 10. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN

La caracterización se realizó según los procedimientos explicados anteriormente en el apartado 9.1 y los resultados aparecen en la tabla 11.

Nombre de la muestra	Materias auxiliares	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Sólidos Totales (mg/L)	Sólidos Suspendidos (mg/L)	Calcio (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
CUELLOS	Sales amónicas	9,21	28,40	7.840	22.864	2.200	810	1.671
FOULARD	Dióxido de carbono con algo de sales amónicas	7,39	36,50	11.780	29.000	1.170	975	1.500
SANOTAN	Dióxido de carbono y ácidos orgánicos débiles	6,56	17,91	19.170	17.868	680	550	1.270

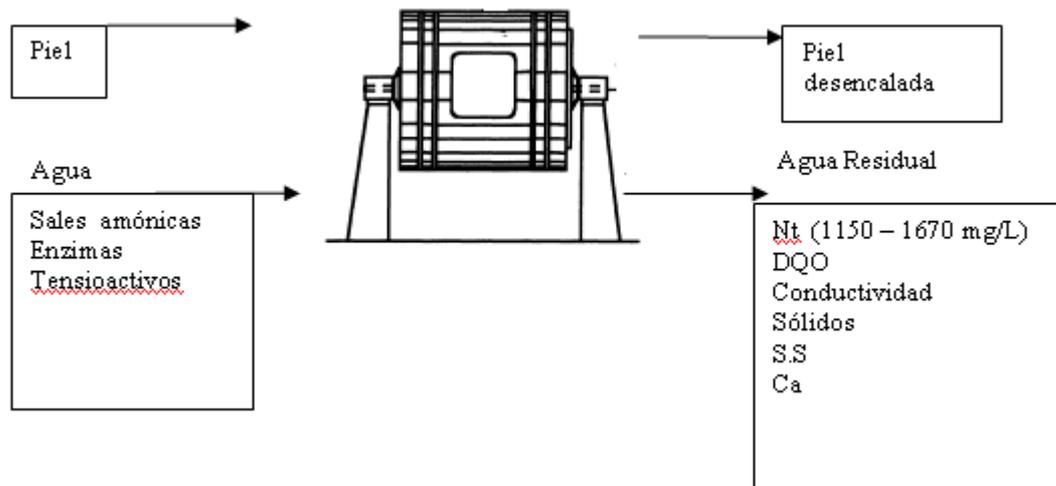
**Tabla 11. Tabla de resultados de caracterización inicial**

Realizando una comparación de los resultados anteriores:

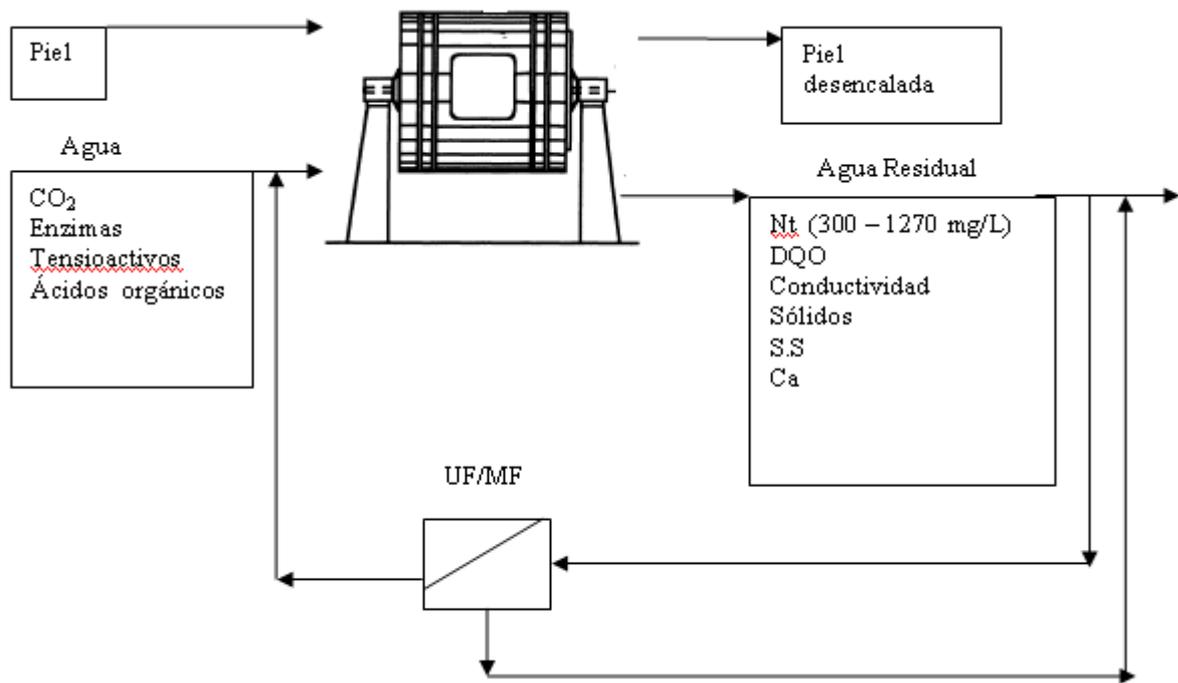
- ✚ La muestra CUELLOS, tiene un mayor pH, lo cual es comprensible porque utilizan sales amónicas en el proceso de descalcado, que aumentan la alcalinidad.
- ✚ Como se mencionó anteriormente sólo se analizarían los sulfuros cuando el pH sea superior a 10, por tal motivo no se realizó el ensayo debido a que el mayor pH lo registró la muestra CUELLOS con un valor de 9,21.
- ✚ El agua residual proveniente del descalcado con dióxido de carbono y algo de sales amónicas (FOULARD), tiene mayor conductividad, es decir tiene mayor concentración de sales y mayor cantidad de sólidos totales sin embargo tiene menos sólidos suspendidos si se compara con la muestra CUELLOS.
- ✚ A nivel general, todos los valores de los parámetros caracterizados de la muestra SANOTAN, son menores a excepción de la demanda química de oxígeno, debido a que cuando el descalcado se realiza con CO<sub>2</sub>, se añaden más ácidos orgánicos débiles en el proceso.
- ✚ En cuanto al nitrógeno total, el mayor valor corresponde a la muestra CUELLOS en la cual se utilizan sales amónicas, le siguen FOULARD que utiliza algo de sales amónicas y por último la que sólo usa dióxido de carbono; la diferencia entre cada valor es de sólo 200 mg/L. La razón por la cual, el contenido de nitrógeno es alto,

aunque no se utilicen sales amónicas, es debido a las proteínas solubilizadas de la piel y al efecto de las enzimas añadidas en el rendimiento.

- ✚ No cabe duda que desde el punto de vista medioambiental el baño residual de SANOTAN es el menos contaminante, si nos centramos en el nitrógeno total. Por consiguiente, la sustitución de una materia auxiliar (sales amónicas) por otra ( $\text{CO}_2$ ), consigue reducir la contaminación. Esto se comprenderá mejor con las ilustraciones 22 y 23. El aumento de la DQO en la muestra SANOTAN es debido, como se ha comentado anteriormente a la adición de ácidos orgánicos, los cuales son fácilmente biodegradables.



**Ilustración 22. Proceso de descalcado utilizando sales amónicas**



**Ilustración 23. Proceso de desescalado utilizando dióxido de carbono**

Para reducir aún más la contaminación, el presente trabajo fin de master se centrará ahora el tratamiento del agua residual para su reutilización, con la aplicación de membranas, como aparece en la ilustración 23.



## 11.RESULTADOS DE OPCIONES DE PRE-FILTRADO

Como paso siguiente a la caracterización se realizó la filtración de las muestras FOULARD y SANOTAN, disponibles en ese momento, con una malla de 150 $\mu$ m, como opción de pre-tratamiento y así eliminar parámetros contaminantes. Los resultados que se obtuvieron se recogen en las tablas 12 y 13, para compararlas con las muestras sin filtrar.

Parámetro	Antes de filtrar	Después de filtración con malla de 150 $\mu$ m
pH	7,39	7,42
Conductividad	36,5 mS/cm	35,5 mS/cm
DQO	11.780 mg/L	11.700 mg/L
Sólidos Totales	29.000mg/L	28.900mg/L
Sólidos Suspendidos	1.170 mg/L	1.168 mg/L

Tabla 12. Resultados de Caracterización inicial y después de utilizar malla de 150 $\mu$ m. Muestra Foulard

Parámetro	Antes de filtrar	Después de filtración con malla de 150 $\mu$ m
pH	6,56	6,60
Conductividad	17,91 mS/cm	17,24 mS/cm
DQO	19.170 mg/L	19.100 mg/L
Sólidos Totales	17.868 mg/L	17.262 mg/L
Sólidos Suspendidos	680 mg/L	675mg/L

Tabla 13. Resultados de caracterización inicial y después de utilizar malla de 150  $\mu$ m. Muestra Sanotan

Al comparar los datos, se pudo comprobar que los resultados de la caracterización antes y después del proceso de filtración con la malla de 150 $\mu$ m, no presentan ningún cambio favorable. Sin embargo, esta filtración puede resultar siempre conveniente por seguridad por si en alguna muestra hubiera partículas de gran tamaño.

Luego se realizó la prueba con papel de filtro de laboratorio para las muestras FOULARD y SANOTAN (ver tablas 14 y 15).

Parámetro	Antes de filtrar	Después de filtrar con papel de filtro
pH	7,39	7,40
Conductividad	36,5 mS/cm	34,9 mS/cm
DQO	11.780 mg/L	9.600 mg/L

**Tabla 14. Resultados de caracterización inicial y después de utilizar papel de filtro. Muestra Foulard**

Parámetro	Antes de filtrar	Después de filtrar con papel de filtro
pH	6,56	6,60
Conductividad	17,91mS/cm	17,82 mS/cm
DQO	19.170 mg/L	19.050 mg/L

**Tabla 15. Resultados de caracterización inicial y después de utilizar papel de filtro. Muestra Sanotan**

Después de utilizar el papel de filtro, la muestra SANOTAN presenta una demanda química de oxígeno muy similar a la muestra sin filtrar y la muestra Foulard sólo una reducción del 18%, es decir no se notan cambios significativos importantes con las filtraciones realizadas hasta ahora. Por lo cual el paso siguiente es realizar filtraciones a diferentes micrajes para saber cuál es el tamaño de los sólidos.

Este estudio se realiza haciendo pasar las muestras por filtros de 8,0; 5,0; 3,0 y 1,7  $\mu\text{m}$ , para saber en cual quedan retenidas el mayor número de partículas. En la tabla 16 aparecen los sólidos retenidos en cada filtro.

Nombre de la muestra	8,0 $\mu\text{m}$	5,0 $\mu\text{m}$	3,0 $\mu\text{m}$	1,7 $\mu\text{m}$
CUELLOS	552 mg/L	620 mg/L	944 mg/L	1.032 mg/L
FOULARD	264 mg/L	272 mg/L	348 mg/L	1.056 mg/L
SANOTAN	244 mg/L	292 mg/L	312 mg/L	464 mg/L

**Tabla 16. Concentración de sólidos retenidos en cada filtro**

Luego se calculan los porcentajes de sólidos superiores a 8, 5, 3 y 1,6 micras.

Nombre de la muestra	% > 8,0 $\mu\text{m}$	% > 5,0 $\mu\text{m}$	% > 3,0 $\mu\text{m}$	% > 1,7 $\mu\text{m}$
CUELLOS	25,0	28,2	42,9	46,9
FOULARD	22,5	23,2	29,7	90,2
SANOTAN	35,8	42,9	45,9	68,2

**Tabla 17. Porcentaje de sólidos retenidos en cada filtro**

Se concluye que en la muestra FOULARD, la mayor parte de los sólidos en suspensión tienen un tamaño entre 3 y 1,7 micras, puesto que el filtro de 3 micras retiene solo un 29.7 % de los Sólidos suspendidos, mientras que el de 1,7 micras retiene el 90%.

Por otra parte, en la muestra CUELLOS y SANOTAN se observa que hay un alto porcentaje de partículas en suspensión de muy pequeño tamaño. En el caso de la muestra CUELLOS, en el filtro de 1,7 micras aún pasan algo más de la mitad de los sólidos es suspensión y más de un 30% en la muestra SANOTAN, por lo que la pre-filtración no constituiría un pre-tratamiento óptimo antes de la utilización de las membranas.



## 12.RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA

Los resultados de los ensayos con cada una de las membranas se muestran a continuación.

### 12.1 RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA MEMBRANA: 150 kDa

#### 12.1.1 ENSAYO 1. AGUA RESIDUAL: CUELLOS – MEMBRANA 150kDa

##### a) Medición de parámetros

Tal como se explicó en la metodología, lo primero es medir la conductividad y el pH, para comprobar que el agua residual no ha sufrido cambios.

Parámetro	Antes de fase experimental con membranas	Caracterización Inicial
pH	9,18	9,21
Conductividad	28,5 mS/cm	28,4 mS/cm

Tabla 18. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membranas – Muestra Cuellos

En la tabla 18 aparecen los valores de la caracterización inicial y justo antes de la fase experimental con membranas, notándose que no hay cambios.

##### b) Estudio de permeabilidad inicial de la membrana.

Las condiciones de operación para la determinación de la permeabilidad inicial de la membrana son:

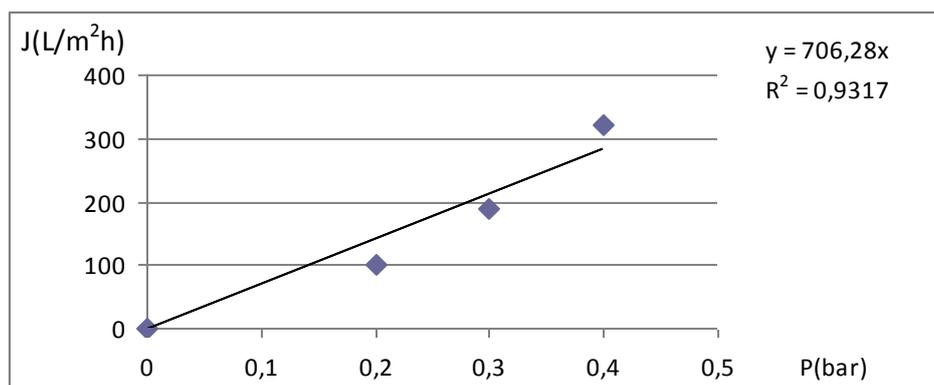
- Agua de alimento: agua destilada
- Temperatura: 17°C
- Presiones de referencia: 0,2; 0,3 y 0,4 bar.
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Bajo estas condiciones, se calcula el caudal de permeado a recirculación total con agua destilada.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,2	50	180	0,27	100	0,0027	100,0
0,3	50	96	0,52	100	0,0052	187,5
0,4	50	56	0,89	100	0,0089	321,4
0	0	0	0	100	0	0

**Tabla 19. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 150kDa (Antes de ser utilizada con la muestra Cuellos)**

Se grafican estos valores y se determina la pendiente de la recta, que es la permeabilidad inicial.



**Ilustración 24. Permeabilidad inicial de membrana 150kDa (Antes de ser utilizada con la muestra Cuellos)**

Según el gráfico la pendiente de la recta obtenida es 706,28 L/(m<sup>2</sup>h.bar); siendo este resultado la permeabilidad inicial.

### c) Estudio de densidad de flujo de permeado

Las condiciones de operación para calcular la densidad de flujo de permeado son:

- Agua de alimentación: Muestra Cuellos
- Temperatura: 17° C
- Presión: 0,3 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

La densidad de flujo de permeado se calcula cada quince minutos con la ecuación:

$$J = \frac{V_m}{t_m \times A} \quad (\text{L/m}^2 \cdot \text{h})$$

J: Densidad de flujo de permeado

$V_m$ : Volumen de permeado recogido (L)

$t_m$ : Tiempo en recoger el volumen de permeado (h)

A: Área de la membrana ( $\text{m}^2$ )

Los valores se tabulan en la siguiente tabla:

Tiempo de medición	V (mL)	t (s)	Área ( $\text{cm}^2$ )	J ( $\text{mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )	J ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )
t=15 min	20	363	100	0,00055	19,83
t=30min	20	371	100	0,00053	19,40
t=45 min	20	377	100	0,00053	19,09
t=60 min	20	380	100	0,00052	18,94
t=75 min	20	381	100	0,00052	18,89

Tabla 20. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Cuellos - membrana 150 kDa

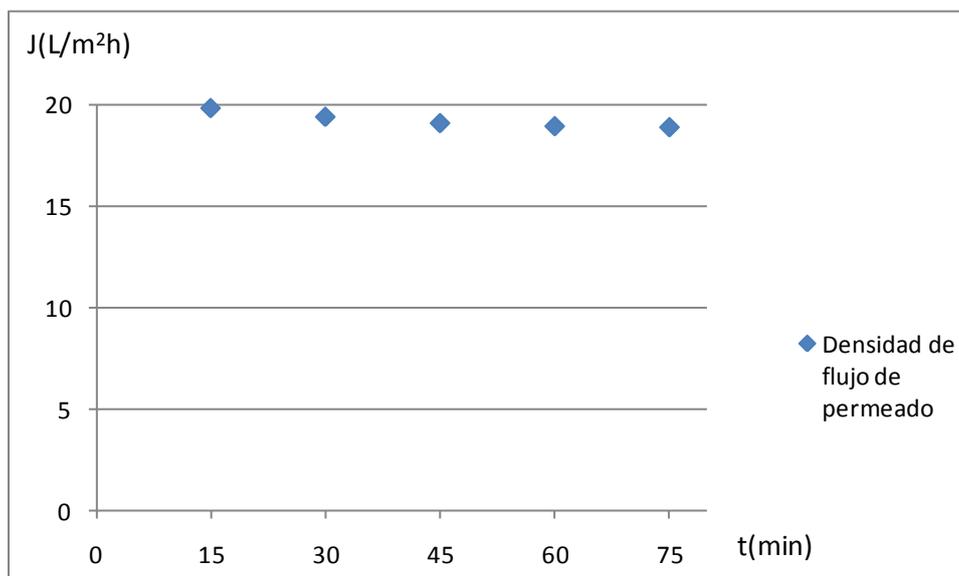


Ilustración 25. Densidad de flujo de permeado de la muestra Cuellos - membrana 150 kDa

#### d) Estudio de permeabilidad final de la membrana

Una vez finaliza el lavado de la membrana con agua durante diez minutos, nuevamente se calcula la densidad de flujo de permeado a una presión de 0,3 bar. Para posteriormente calcular la permeabilidad final.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,3	20	130	0,15	100	0,0015	55,38
0	0	0	0	0	0	0

Tabla 21. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 150kDa (Después de ser utilizada con la muestra Cuellos)

Se determina la pendiente de la recta  $\Delta P$  vs. J, que es la permeabilidad final, hallando un valor de 184,62 L/(m<sup>2</sup>h.bar)

La pérdida de la permeabilidad es de 73%.

#### e) Caracterización del permeado

El permeado final se analiza para comparar luego con el agua residual inicial.

Nombre de la muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
CUELLOS	9,14	17,95	3.000	1.500

Tabla 22. Caracterización de permeado - Muestra Cuellos - Membrana 150 kDa

Se obtiene una reducción de 36% en la conductividad y 61% de la DQO, mientras que es mínima la reducción del nitrógeno total (10%).

### 12.1.2 ENSAYO 2. AGUA RESIDUAL: FOULARD - MEMBRANA: 150 kDa

#### a) Medición de parámetros

En la tabla 23 aparecen los valores en el momento de realizar la caracterización y al inicio de la fase experimental con membranas, notándose que no hay cambios.

Parámetro	Antes de fase experimental con membranas	Caracterización inicial
Ph	7,40	7,39
Conductividad	38,9 mS/cm	36,5 mS/cm

Tabla 23. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membranas - Muestra Foulard

#### b) Estudio de permeabilidad inicial de la membrana.

Las condiciones de operación para la determinación de la permeabilidad inicial de la membrana son:

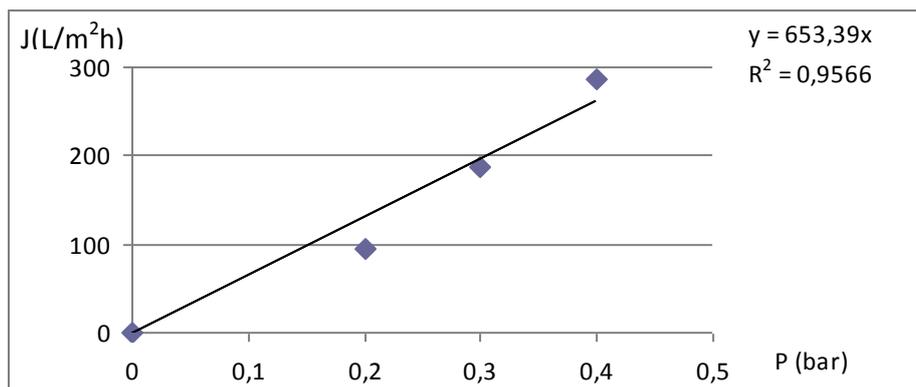
- Agua de alimento: agua destilada
- Temperatura: 17°C
- Presiones de referencia: 0,2; 0,3 y 0,4 bar.
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Bajo estas condiciones, se calcula el caudal de permeado a recirculación total con agua destilada.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	$t$ (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	$J$ (mL/cm <sup>2</sup> s)	$J$ (L/m <sup>2</sup> h)
0,2	50	190	0,26	100	0,0026	94,73
0,3	50	96	0,52	100	0,0052	187,50
0,4	50	63	0,79	100	0,0079	285,71
0	0	0	0	100	0	0

Tabla 24. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 150kDa (Antes de ser utilizada con la muestra Foulard)

Se grafican estos valores y se determina la pendiente de la recta, que es la permeabilidad inicial.



**Ilustración 26. Permeabilidad inicial de la membrana 150 kDa. (Antes de ser utilizada con la muestra Foulard)**

La pendiente de la recta es 653,39 L/(m<sup>2</sup>h.bar); siendo este valor la permeabilidad inicial de la membrana.

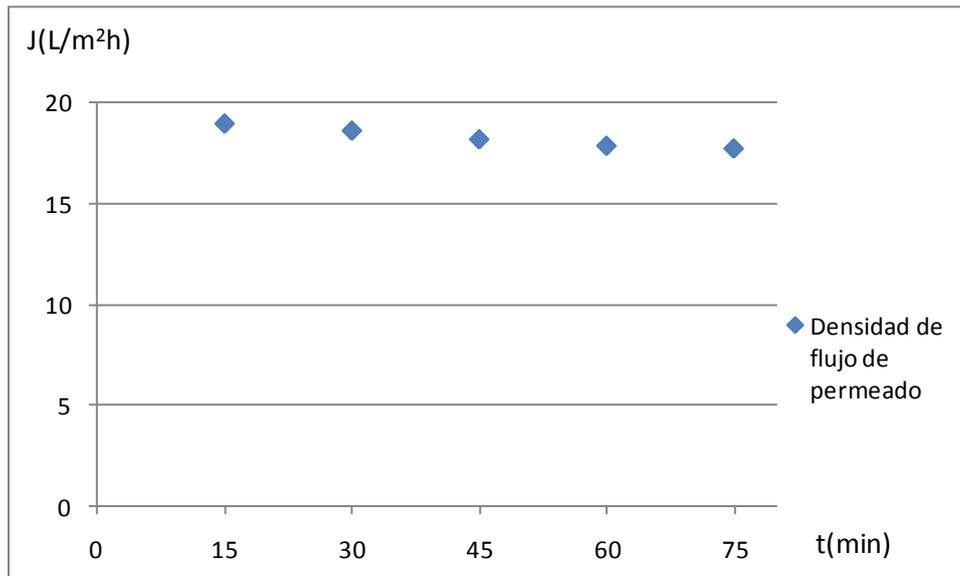
### c) Estudio de densidad de flujo de permeado

Las condiciones de operación para calcular la densidad de flujo de permeado son:

- Agua de alimentación: Muestra FOULARD
- Temperatura: 17°C
- Presión: 0,3 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Tiempo de medición	V (mL)	t (s)	Área (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> .s)	J(L/m <sup>2</sup> .h)
T=15 min	20	379	100	0,00052	18,99
T=30min	20	386	100	0,00051	18,65
T=45 min	20	395	100	0,00050	18,22
T=60 min	20	402	100	0,00049	17,91
T=75 min	20	405	100	0,00049	17,77

**Tabla 25. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Foulard - membrana 150 kDa**



**Ilustración 27. Densidad de flujo de permeado de la muestra Foulard - membrana 150 kDa**

**d) Estudio de permeabilidad final de la membrana**

Una vez finaliza el lavado de la membrana con agua, se calcula la densidad de flujo de permeado a una presión de 0,3 bar. Para posteriormente calcular la permeabilidad final.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,3	20	89	0,22	100	0,0022	80,89
0	0	0	0	100	0	0

**Tabla 26. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 150kDa (Después de ser utilizada con la muestra Foulard)**

Se determina la pendiente de la recta  $\Delta P$  vs. J, que es la permeabilidad final, hallando un valor de 269,66 L/(m<sup>2</sup>h.bar).

La pérdida de la permeabilidad es de 57%.

**e) Caracterización del permeado**

El permeado final se caracteriza y se tabulan los valores.

Nombre de la muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
FOULARD	8,41	33,90	5.900	1.400

Tabla 27. Caracterización de permeado - Muestra Foulard - Membrana 150 kDa

Se obtiene una reducción de 7% en la conductividad y 49% de la DQO, mientras que es mínima la reducción del nitrógeno total (6%).

### 12.1.3. ENSAYO 3. AGUA RESIDUAL: SANOTAN - MEMBRANA: 150 kDa

#### a) Medición de parámetros

En la tabla 28 aparecen los valores en el momento de realizar la caracterización y al inicio de la fase experimental con membranas, notándose que no hay cambios significativos.

Parámetro	Antes de fase experimental con membranas	Caracterización inicial
pH	6,62	6,56
Conductividad	17,32 mS/cm	17,91 mS/cm

Tabla 28. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membranas - Muestra Sanotan

#### b) Estudio de permeabilidad inicial de la membrana.

Se parte de las mismas condiciones de los ensayos anteriores.

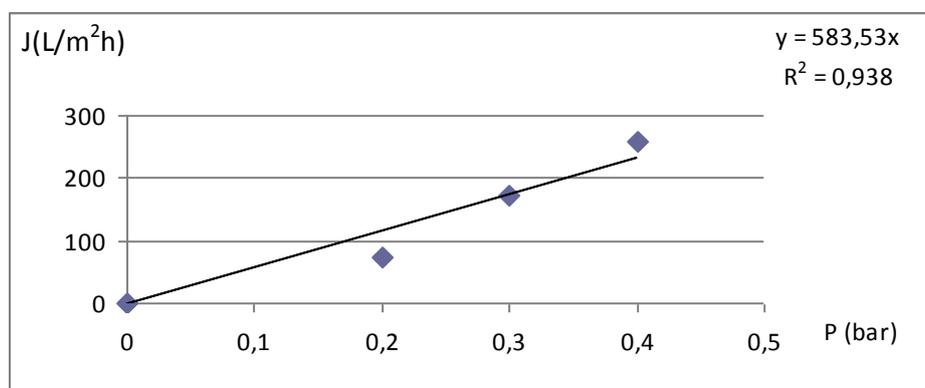
- Agua de alimento: agua destilada
- Temperatura: 17°C
- Presiones de referencia: 0,2; 0,3 y 0,4 bar.
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Bajo estas condiciones, se calcula el caudal de permeado a recirculación total con agua destilada.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,2	50	190	0,26	100	0,0020	74,68
0,3	50	96	0,52	100	0,0047	171,42
0,4	50	63	0,79	100	0,0071	257,14
0	0	0	0	100	0	0

**Tabla 29. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 150kDa (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan)**

Se grafican los valores y se agrega línea de tendencia.



**Ilustración 28. Permeabilidad inicial de la membrana 150 kDa. (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan)**

Permeabilidad inicial: 583,53 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que es la pendiente de esta recta.

### c) Estudio de densidad de flujo de permeado

Las condiciones de operación para calcular la densidad de flujo de permeado son:

- Agua de alimentación: Muestra Sanotan
- Temperatura: 17°C
- Presión: 0,3 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Se calcula la densidad de flujo de permeado cada quince minutos.

Tiempo de medición	V (ml)	t (s)	Área (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> .s)	J(L/m <sup>2</sup> .h)
T=15 min	20	476	100	0,00042	15,12
T=30min	20	593	100	0,00033	12,14
T=45 min	20	596	100	0,00033	12,08
T=60 min	20	572	100	0,00034	12,58
T=75 min	20	571	100	0,00035	12,60

Tabla 30. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Sanotan - membrana 150 kDa

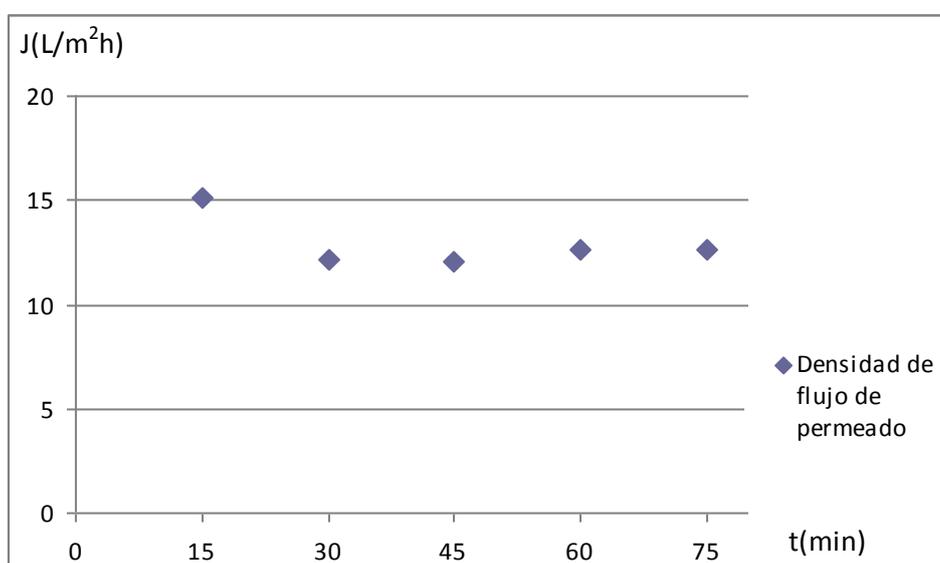


Ilustración 29. Densidad de flujo de permeado de la muestra Sanotan - membrana 150 kDa

#### d) Estudio de permeabilidad final de la membrana

Una vez finaliza el lavado de la membrana con agua durante diez minutos, se calcula la densidad de flujo de permeado a una presión de 0,3 bar. Posteriormente, se calcula la permeabilidad final.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,3	20	252	0,079	100	0,00079	28,57
0	0	0	0	100	0	0

Tabla 31. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 150kDa (Después de ser utilizada con la muestra Sanotan)

Se determina la pendiente de la recta  $\Delta P$  vs.  $J$ , que es la permeabilidad final, hallando un valor de 95,23 L/(m<sup>2</sup>h.bar).

La pérdida de permeabilidad es de 83%.

### e) Caracterización del permeado

El permeado final se analiza para comparar luego con el agua residual inicial.

Nombre de la muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
SANOTAN	7,15	12,96	13.650	820

Tabla 32. Caracterización de permeado - Muestra Sanotan - Membrana 150 kDa

Se obtiene una reducción de 27% en la conductividad, 28% de la DQO y 35% de nitrógeno total.

## 12.2 RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA MEMBRANA: 10 kDa

### 12.2.1 ENSAYO 4. AGUA RESIDUAL: CUELLOS – MEMBRANA FORM 002 FRAY 10 kDa

#### a) Estudio de permeabilidad inicial de la membrana.

Las condiciones de operación para la determinación de la permeabilidad inicial de la membrana son:

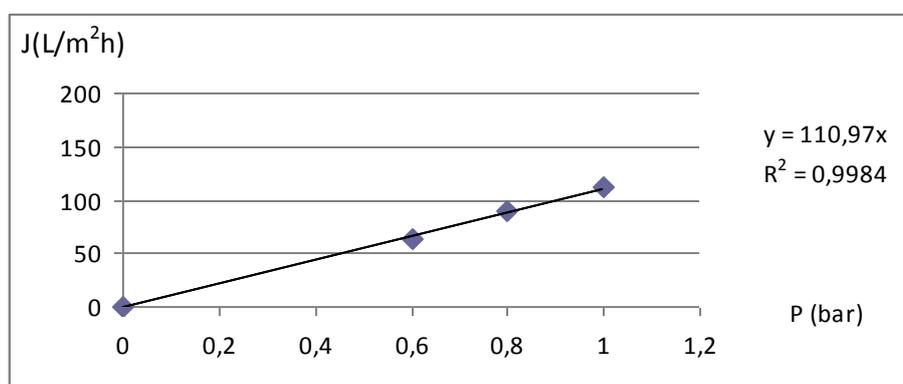
- Agua de alimento: agua destilada
- Temperatura: 17°C
- Presiones de referencia: 0,6; 0,8 y 1 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Bajo estas condiciones, se calcula el caudal de permeado a recirculación total con agua destilada.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,6	50	283	0,17	100	0,0017	63,60
0,8	50	202	0,24	100	0,0024	89,10
1	50	160	0,31	100	0,0031	112,50
0	0	0	0	100	0	0

**Tabla 33. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 10kDa (Antes de ser utilizada con las muestras)**

Se grafican los valores y se agrega línea de tendencia.



**Ilustración 30. Permeabilidad inicial de la membrana 10 kDa. (Antes de ser utilizada con las muestras)**

Permeabilidad inicial: 110,97 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que es la pendiente de la recta.

### b) Estudio de densidad de flujo de permeado

Las condiciones de operación para calcular la densidad de flujo de permeado son:

- Agua de alimentación: Muestra Cuellos
- Temperatura: 17° C
- Presión: 0,4 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Los resultados de la caracterización son presentados en la tabla 34.

Nombre de la muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
CUELLOS	9,04	25,6	2.420	1.485

**Tabla 34. Caracterización de permeado - Muestra Cuellos - Membrana 10 kDa**

Se obtiene una reducción de 9,8% en la conductividad, 69% de la DQO y 10% de nitrógeno total.

### **12.2.2 ENSAYO 5. AGUA RESIDUAL: FOULARD – MEMBRANA FORM 002 FRAY 10 kDa**

Este ensayo se realizó bajo las siguientes condiciones de trabajo:

- Agua de alimentación: Muestra FOULARD
- Temperatura: 17° C
- Presión: 0,4 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Y la caracterización del permeado obtenido aparece en la tabla 35.

Nombre de la muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
FOULARD	7,81	33,4	7.270	1.380

**Tabla 35. Caracterización de permeado - Muestra Foulard - Membrana 10 kDa**

Se obtiene una reducción de 8% en la conductividad, 38% de la DQO y 8% de nitrógeno total.

### **12.2.3 ENSAYO 6. AGUA RESIDUAL: SANOTAN – MEMBRANA FORM 002 FRAY 10 kDa**

Este ensayo se realizó bajo las siguientes condiciones de trabajo:

- Agua de alimentación: Muestra Sanotan
- Temperatura: 17° C
- Presión: 0,4 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Y la caracterización del permeado obtenido aparece en la tabla 36.

Nombre de la muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
SANOTAN	7,06	15,57	13.490	800

Tabla 36. Caracterización de permeado - Muestra Sanotan- Membrana 10 kDa

Se obtiene una reducción de 13% en la conductividad, 29% de la DQO y 37% de nitrógeno total.

#### a) Estudio de permeabilidad final de la membrana

Una vez finaliza el lavado de la membrana con agua durante diez minutos, se calcula nuevamente la densidad de flujo de permeado a una presión de 0,6 bar. Para posteriormente calcular la permeabilidad final.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,6	10	56	0,17	100	0,0017	64,28
0	0	0	0	0	0	0

Tabla 37. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 10kDa (Después de ser utilizada con las muestras)

Se determina la pendiente de la recta  $\Delta P$  vs. J, que es la permeabilidad final, hallando un valor de 107,14 L/(m<sup>2</sup>h.bar). La pérdida de permeabilidad es de 3%.

## 12.3 RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA MEMBRANA: 0,1 $\mu\text{m}$

### 12.3.1 ENSAYO 7. AGUA RESIDUAL: CUELLOS – MEMBRANA: 0,1 $\mu\text{m}$

#### a) Medición de parámetros

Tal como se explicó en la metodología, lo primero es medir la conductividad y el pH, para comprobar que el agua residual no ha sufrido cambios.

Parámetro	Antes de fase experimental con membranas	Caracterización inicial
pH	9,09	9,21
Conductividad	27,4 mS/cm	28,4 mS/cm

Tabla 38. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membranas – Muestra Cuellos

En la tabla 38 aparecen los valores en el momento de realizar la caracterización y al inicio de la fase experimental con membranas, notándose que no hay cambios significativos.

#### b) Estudio de permeabilidad inicial de la membrana.

Las condiciones de operación para la determinación de la permeabilidad inicial de la membrana son:

- Agua de alimento: agua destilada
- Temperatura: 17°C
- Presiones de referencia: 0,6; 0,8 y 1 bar.
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Bajo estas condiciones, se calcula el caudal de permeado a recirculación total con agua destilada.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	$t$ (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	$J$ (mL/cm <sup>2</sup> s)	$J$ (L/m <sup>2</sup> h)
0,6	50	250	0,20	100	0,002	72
0,8	50	198	0,25	100	0,0025	90,90
1	50	149	0,33	100	0,0033	120,80
0	0	0	0	100	0	0

Tabla 39. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 0,1  $\mu\text{m}$  (Antes de ser utilizada con la muestra Cuellos)

Se grafican estos valores y se determina la pendiente de la recta, que es la permeabilidad inicial.

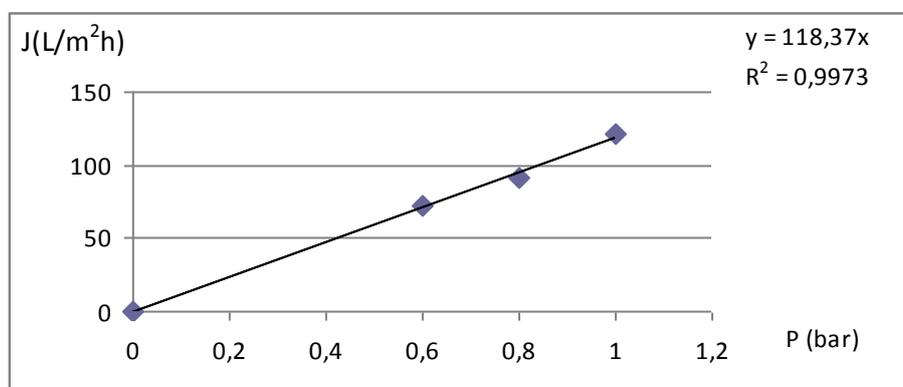


Ilustración 31. Permeabilidad inicial de la membrana 0,1 $\mu\text{m}$ . (Antes de ser utilizada con la muestra Cuellos)

Permeabilidad inicial: 118,37 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que es la pendiente de la recta.

### c) Estudio de densidad de flujo de permeado

Las condiciones de operación para calcular la densidad de flujo de permeado son:

- Agua de alimentación: Muestra Cuellos
- Temperatura: 17° C
- Presión: 1 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Tiempo de medición	V (ml)	t (s)	Área (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> .s)	J(L/m <sup>2</sup> .h)
t=15 min	20	330	100	0,00060	21,81
t=30min	20	338	100	0,00059	21,30
t=45 min	20	341	100	0,00058	21,11
t=60 min	20	350	100	0,00057	20,57
t=75 min	20	357	100	0,00056	20,16

Tabla 40. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Cuellos - membrana 0,1μm

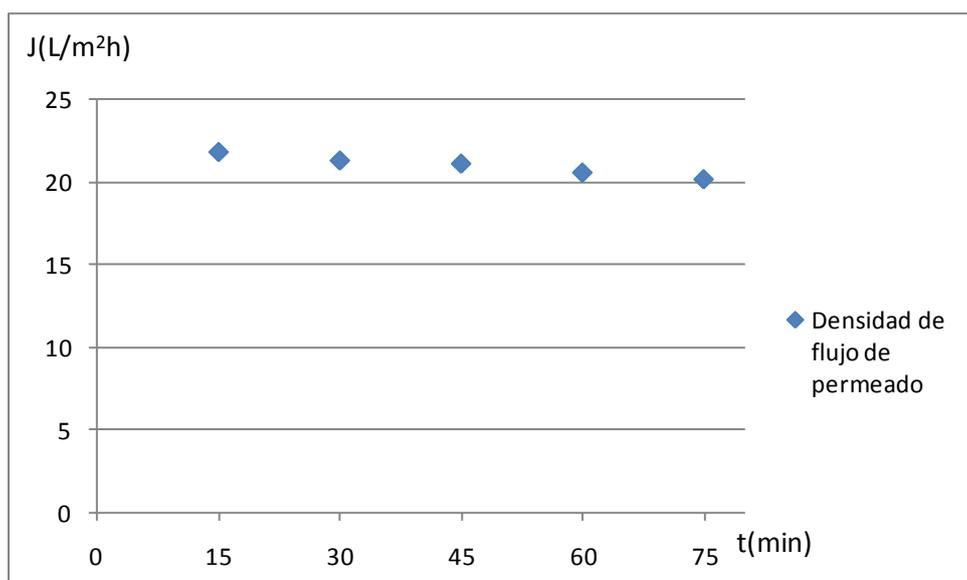


Ilustración 32. Densidad de flujo de permeado de la muestra Cuellos - membrana 0,1μm

#### d) Estudio de permeabilidad final de la membrana

Una vez finaliza el lavado de la membrana con agua durante diez minutos, se calcula nuevamente la densidad de flujo de permeado a una presión de 0,8 bar. Para posteriormente calcular la permeabilidad final.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,8	20	166	0,12	100	0,0012	43,37
0	0	0	0	100	0	0

Tabla 41. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 0,1μm (Después de ser utilizada con la muestra Cuellos)

Se determina la pendiente de la recta  $\Delta P$  vs.  $J$ , que es la permeabilidad final, hallando un valor de 54,21 L/(m<sup>2</sup>h.bar).

La pérdida de permeabilidad es de 53%.

### e) Caracterización del permeado

El permeado final se analiza para comparar luego con el agua residual inicial.

Nombre de la muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
CUELLOS	8,84	23,70	3.620	1.525

Tabla 42. Caracterización de permeado - Muestra Cuellos - Membrana 0,1  $\mu$ m

Se obtiene una reducción de 16% en la conductividad, 53% de la DQO y sólo 8% de nitrógeno total.

## 12.3.2 ENSAYO 8. AGUA RESIDUAL: FOULARD - MEMBRANA: 0,1 $\mu$ m

### a) Medición de parámetros

En la tabla 43, aparecen los valores en el momento de realizar la caracterización y al inicio de la fase experimental con membranas, notándose que no hay cambios.

Parámetro	Antes de fase experimental con membranas	Caracterización inicial
pH	7,59	7,39
Conductividad	35,8 mS/cm	36,5 mS/cm

Tabla 43. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membrana 0,1  $\mu$ m – Muestra Foulard

### b) Estudio de permeabilidad inicial de la membrana.

Las condiciones de operación para la determinación de la permeabilidad inicial de la membrana son:

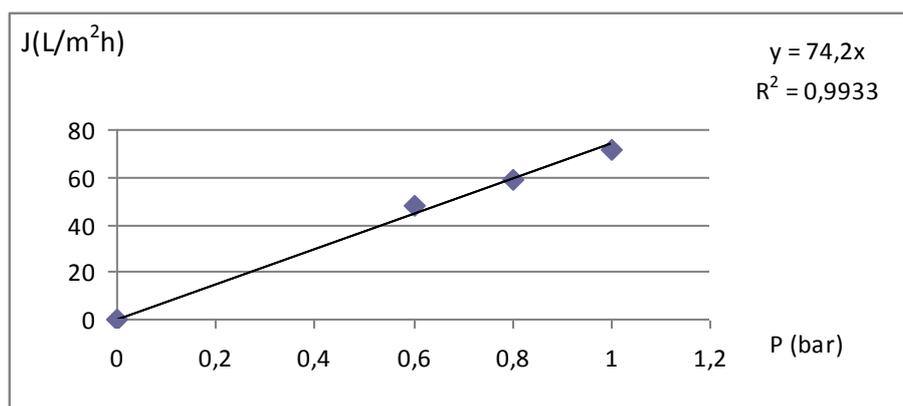
- Agua de alimento: agua destilada
- Temperatura: 17°C
- Presiones de referencia: 0,6; 0,8 y 1 bar.
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Bajo estas condiciones, se calcula el caudal de permeado a recirculación total con agua destilada.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,6	50	372	0,13	100	0,0013	48,38
0,8	50	304	0,16	100	0,0016	59,21
1	50	250	0,20	100	0,0020	72
0	0	0	0	100	0	0

**Tabla 44.** Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 0,1  $\mu\text{m}$  (Antes de ser utilizada con las muestra Foulard)

Se grafican estos valores y se determina la pendiente de la recta, que es la permeabilidad inicial.



**Ilustración 33.** Permeabilidad inicial de la membrana 0,1  $\mu\text{m}$  (Antes de ser utilizada con las muestra Foulard)

La pendiente de la recta es 74,2 L/(m<sup>2</sup>h.bar); siendo este valor la permeabilidad inicial de la membrana.

### c) Estudio de densidad de flujo de permeado

Las condiciones de operación para calcular la densidad de flujo de permeado son:

- Agua de alimentación: Muestra FOULARD
- Temperatura: 17°C
- Presión: 1 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Tiempo de medición	V (mL)	t (s)	Área (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> .s)	J(L/m <sup>2</sup> .h)
t=15 min	20	358	100	0,00055	20,11
t=30min	20	362	100	0,00055	19,88
t=45 min	20	371	100	0,00053	19,40
t=60 min	20	382	100	0,00052	18,84
t=75 min	20	383	100	0,00052	18,79

Tabla 45. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Foulard - membrana 0,1µm

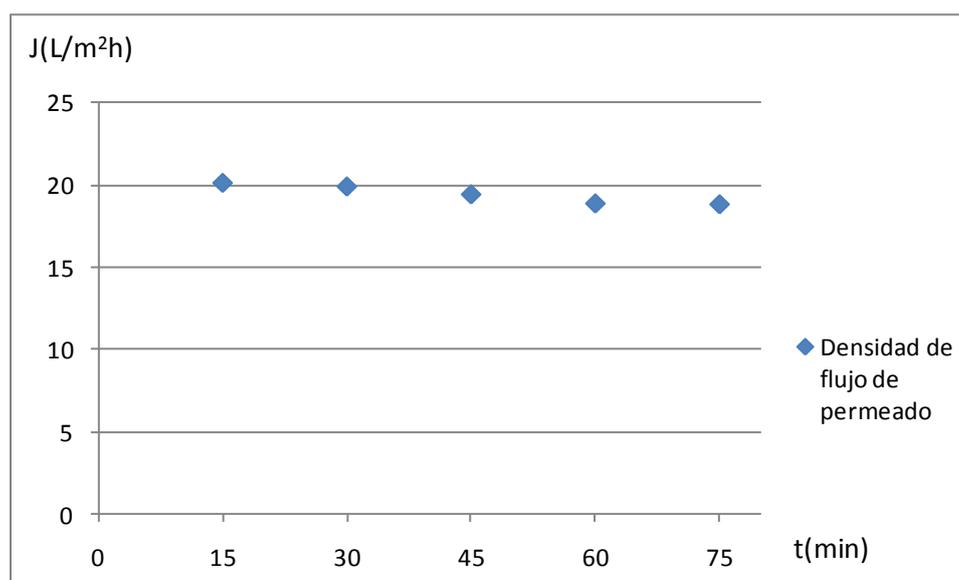


Ilustración 34. Densidad de flujo de permeado de la muestra Foulard - membrana 0,1µm

#### d) Estudio de permeabilidad final de la membrana

Una vez finaliza el lavado de la membrana con agua durante diez minutos, se calcula nuevamente la densidad de flujo de permeado a una presión de 0,8 bar. Para posteriormente calcular la permeabilidad final.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,8	20	155	0,12	100	0,0012	46,45
0	0	0	0	0	0	0

Tabla 46. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 0,1 $\mu$ m (Después de ser utilizada con la muestra Foulard)

Se determina la pendiente de la recta  $\Delta P$  vs. J, que es la permeabilidad final, hallando un valor de 58,06 L/(m<sup>2</sup>h.bar).

La pérdida de permeabilidad es de 20%.

#### e) Caracterización del permeado

El permeado final se caracteriza y se tabulan los valores.

Nombre de la muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
FOULARD	8,30	34,3	7.310	1.425

Tabla 47. Caracterización de permeado - Muestra Foulard - Membrana 0,1  $\mu$ m

Se obtiene una reducción de 6% en la conductividad, 37% de la DQO y sólo 5 % de nitrógeno total.

### 12.3.3 ENSAYO 9. AGUA RESIDUAL: SANOTAN - MEMBRANA: 0,1 $\mu\text{m}$

#### a) Medición de parámetros

En la tabla 48, aparecen los valores en el momento de realizar la caracterización y al inicio de la fase experimental con membranas, notándose que no hay cambios.

Parámetro	Antes de fase experimental con membranas	Caracterización inicial
pH	6,78	6,56
Conductividad	17,26 mS/cm	17,91mS/cm

Tabla 48. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membrana 0,1  $\mu\text{m}$  – Muestra Sanotan

#### b) Estudio de permeabilidad inicial de la membrana.

Las condiciones de operación para la determinación de la permeabilidad inicial de la membrana son:

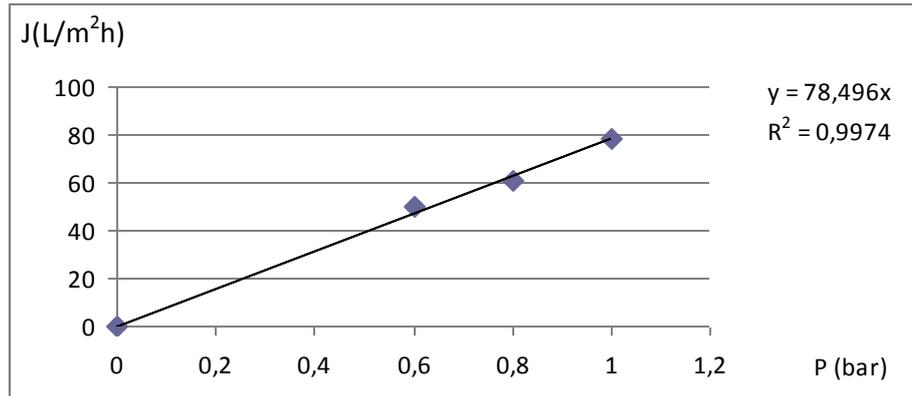
- Agua de alimento: agua destilada
- Temperatura: 17°C
- Presiones de referencia: 0,6; 0,8 y 1 bar.
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Bajo estas condiciones, se calcula el caudal de permeado a recirculación total con agua destilada.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area ( $\text{cm}^2$ )	J ( $\text{mL}/\text{cm}^2\text{s}$ )	J ( $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ )
0,6	50	363	0,13	100	0,0013	49,58
0,8	50	294	0,17	100	0,0017	61,22
1	50	230	0,21	100	0,0021	78,26
0	0	0	0	100	0	0

Tabla 49. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones de la membrana 0,1  $\mu\text{m}$  (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan)

Se grafican los valores y se agrega línea de tendencia.



**Ilustración 35. Permeabilidad inicial de la membrana 0,1  $\mu\text{m}$  (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan)**

La pendiente de la recta es 78,49  $\text{L}/(\text{m}^2\text{h}\cdot\text{bar})$ ; siendo este valor la permeabilidad inicial de la membrana.

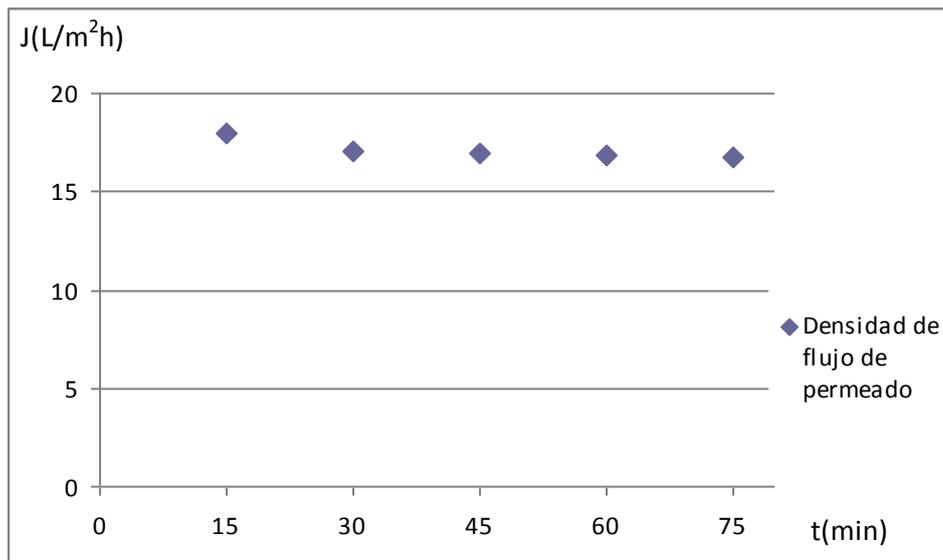
### c) Estudio de densidad de flujo de permeado

Las condiciones de operación para calcular la densidad de flujo de permeado son:

- Agua de alimentación: Muestra Sanotan
- Temperatura: 17°C
- Presión: 1 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Tiempo de medición	V (mL)	t (s)	Área ( $\text{cm}^2$ )	J ( $\text{mL}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ )	J ( $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ )
t=15 min	20	400	100	0,0005	18,00
t=30min	20	422	100	0,00047	17,06
t=45 min	20	425	100	0,00047	16,94
t=60 min	20	427	100	0,00046	16,86
t=75 min	20	429	100	0,00046	16,78

**Tabla 50. Cálculo de Densidad de flujo de permeado de la muestra Sanotan - membrana 0,1 $\mu\text{m}$**



**Ilustración 36. Densidad de flujo de permeado de la muestra Sanotan - membrana 0,1µm**

**d) Estudio de permeabilidad final de la membrana**

Una vez finaliza el lavado de la membrana con agua durante diez minutos, se calcula nuevamente la densidad de flujo de permeado a una presión de 0,8 bar. Para posteriormente calcular la permeabilidad final.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	Area (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,8	20	155	0,12	100	0,0012	46,45
0	0	0	0	0	0	0

**Tabla 51. Cálculo de caudal de permeado final con agua destilada de la membrana 0,1µm (Después de ser utilizada con la muestra Sanotan)**

Se determina la pendiente de la recta  $\Delta P$  vs. J, que es la permeabilidad final, hallando un valor de 58,06 L/(m<sup>2</sup>h.bar).

La pérdida de permeabilidad es de 23%.

### e) Caracterización del permeado

El permeado final se analiza para comparar luego con el agua residual inicial.

Nombre de la muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
SANOTAN	7,50	14,64	12.400	740

**Tabla 52. Caracterización de permeado - Muestra Sanotan - Membrana 0,1 µm**

Se obtiene una reducción de 18% en la conductividad, 35% de la DQO y 41% de nitrógeno total.

### 12.4 COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN CON EL USO DE MEMBRANAS

Los resultados de la caracterización de cada muestra original se comparan con los permeados obtenido con las diferentes membranas en las tablas 53, 54 y 55.

Membrana	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
Sin membrana	9,21	28,4	7.840	1.671
Membrana 150 kDa	9,14	27,0	3.000	1.500
Membrana FORM 002 10 kDa	9,04	25,6	2.420	1.490
Membrana FORM 005 FRAY 0,1µm	8,84	23,7	3.620	1.525

**Tabla 53. Resultados de caracterización de la muestra Cuellos con/sin procesos de membrana**

Membrana	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
Sin membrana	7,39	36,5	11.780	1.500
Membrana 150 kDa	8,41	33,9	5.900	1.400
Membrana FORM 002 10 kDa	7,81	33,4	7.270	1.380
Membrana FORM 005 FRAY 0,1µm	8,30	34,3	7.310	1.425

**Tabla 54. Resultados de caracterización de la muestra Foulard con/sin procesos de membrana**

Membrana	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
Sin membrana	6,56	17,91	19.170	1.270
Membrana 150 kDa	7,15	15,44	13.650	820
Membrana FORM 002 10 kDa	7,06	15,57	13.490	800
Membrana FORM 005 FRAY 0,1µm	7,50	14,64	12.400	740

**Tabla 55. Resultados de caracterización de la muestra Sanotan con/sin procesos de membrana**

- ✚ Según los resultados obtenidos para la muestra CUELLOS, la caracterización del permeado con las diferentes membranas es muy similar, sin embargo con la membrana FORM 002 Fray de 10 kDa, se obtuvo mayor eliminación al disminuir el valor de la demanda química de oxígeno en un 69%.
- ✚ Sin embargo no se nota la eliminación del nitrógeno total apreciable con ninguna de las membranas para la muestra CUELLOS.
- ✚ Para la muestra FOULARD, se obtuvieron mejores resultados con la membrana de 150 kDa, al disminuir la DQO en un 49,9%.
- ✚ Tampoco se nota eliminación apreciable de nitrógeno total, para la muestra FOULARD.
- ✚ En cuanto a la muestra SANOTAN, se observan mejores resultados con la membrana de 0,1 µm. La reducción de DQO es de 35% y del nitrógeno total de 41%. El pH no presenta mayores variaciones.
- ✚ A nivel general, las membranas logran una disminución de la demanda química de oxígeno, en el mejor de los casos un 69% y en el peor, un 28%; así como en la conductividad entre un 7 y 17%.
- ✚ Las membranas no logran eliminar el nitrógeno total de las muestras en la que se utilizan sales amónicas, es decir las muestras CUELLOS y FOULARD, que tienen valores superiores a 1.500 mg/L. Solamente, en la muestra SANOTAN, se alcanzan reducciones representativas con el uso de la membrana de 0,1 µm. Esto se debe a que las proteínas liberadas de la piel se hidrolizan a los pH de CUELLOS y FOULARD que son ligeramente básicos y de esta forma no se eliminan. Es decir, en la muestra SANOTAN al tener un pH menor, las proteínas no se hidrolizan y las cadenas de

aminoácidos continúan siendo largas, por lo que las membranas logran separarlas parcialmente, obteniéndose mayores porcentajes de eliminación.

## 12.5 COMPARACIÓN DE DENSIDAD DE FLUJO DE PERMEADO

En la ilustración 37, se puede observar el comportamiento de la densidad de flujos de permeado para cada muestra, con la membrana de 150 kDa a 0.3 bar de presión, en los que se nota un mayor flujo de permeado para la muestra CUELLOS. La muestra FOULARD tiene un comportamiento muy similar a CUELLOS y mucho menor para la muestra SANOTAN.

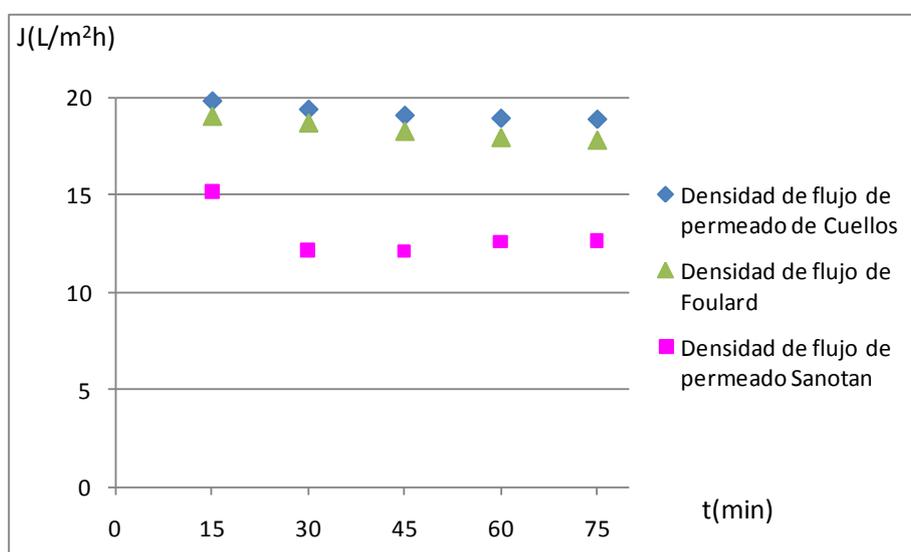
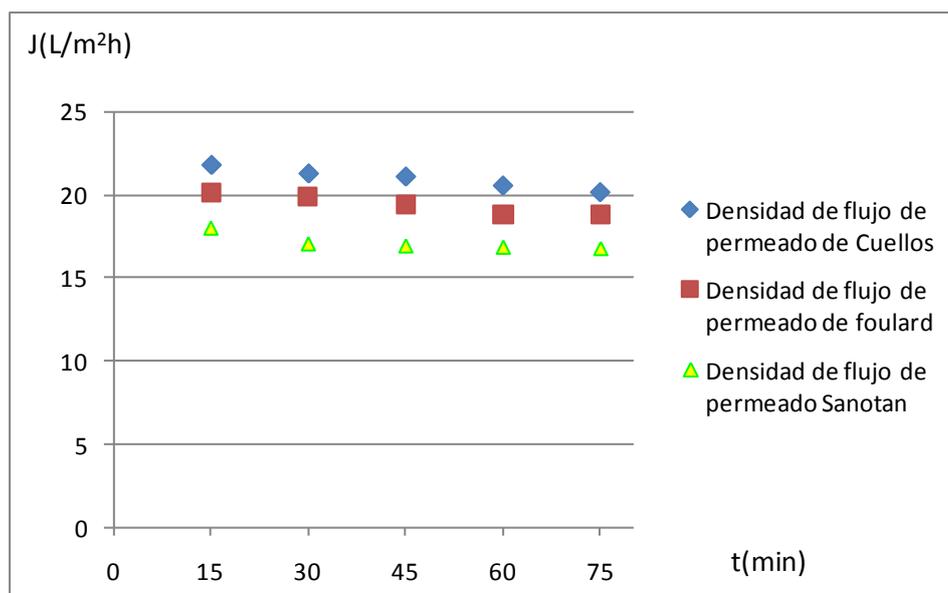


Ilustración 37. Densidad de flujo de permeado de las muestras con membrana de 150kDa - 0,3 bar.

En la ilustración 38, en la que aparecen las densidades de flujo de permeado, con la membrana de 0,1  $\mu\text{m}$  y a 1 bar de presión, de igual manera, se observa que con la muestra CUELLOS se obtiene mayor flujo de permeado, seguida muy de cerca por muestras FOULARD y por último SANOTAN.



**Ilustración 38. Densidad de flujo de permeado de las muestras con membrana de 0,1  $\mu\text{m}$  - 1 bar**

Ahora bien si comparamos los resultados obtenidos a diferentes presiones, podemos comprobar que a mayor presión, mayor flujo de permeado.

En general, se aprecia una disminución de flujo de permeado, a medida que disminuye el pH. Esto es debido a que las proteínas presentes en el agua residual, conforme se acercan más a su punto isoeléctrico, tienden a depositarse en su superficie. Por eso, SANOTAN al tener el pH más bajo, está más próximo al punto isoeléctrico de las proteínas, por lo cual su flujo es menor.

## 12.6 ANÁLISIS DE ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS

Los resultados del análisis de ensuciamiento de las membranas con cada una de las muestras, se muestran en las tablas 56 y 57. Y en las ilustraciones 39 a la 44, se representan los porcentajes que representan cada tipo de resistencia con respecto a la total.

### 12.6.1 ANÁLISIS DE ENSUCIAMIENTO CON LA MEMBRANA DE 150 KDA

Se realizan los cálculos según las ecuaciones que aparecen en el apartado 6.5, para calcular la resistencia intrínseca de la membrana ( $R_m$ ), la resistencia de los sólidos que forman la torta en la superficie de la membrana ( $R_c$ ) y la resistencia causada por el taponamiento del poro ( $R_f$ ). A la suma de todas ellas, le denominamos Resistencia total ( $R_t$ ).

Muestra	$R_m$ ( $m^{-1}$ )	$R_f$ ( $m^{-1}$ )	$R_c$ ( $m^{-1}$ )	$R_t$ ( $m^{-1}$ )
Cuellos	6,6605E+11	1,1378E+12	3,21367E+12	5,01756E+12
Foulard	1,0879E+12	1,4709E+11	4,09866E+12	5,33363E+12
Sanotan	8,9177E+11	2,605E+12	4,02299E+12	7,51975E+12

Tabla 56. Cálculo de resistencias con la membrana de 150kDa

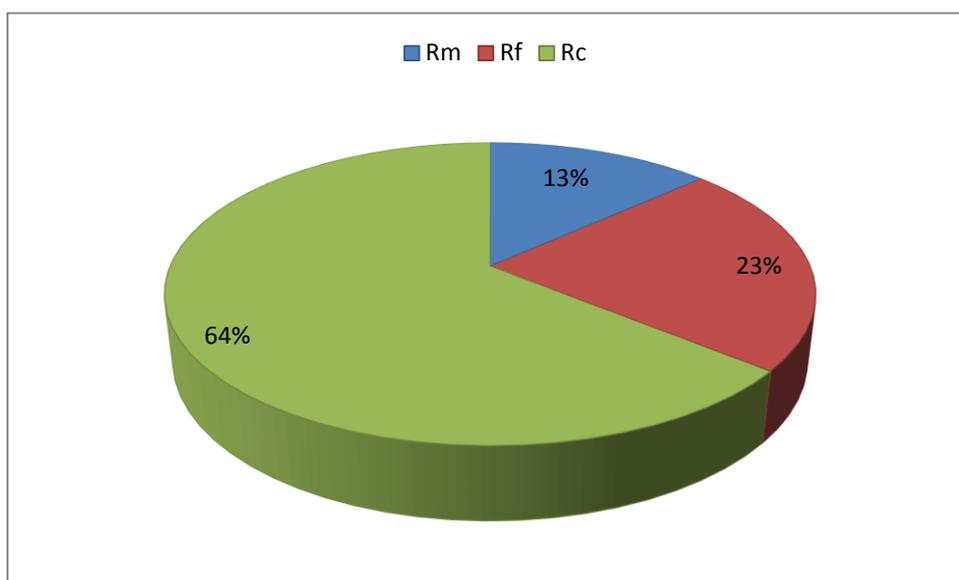
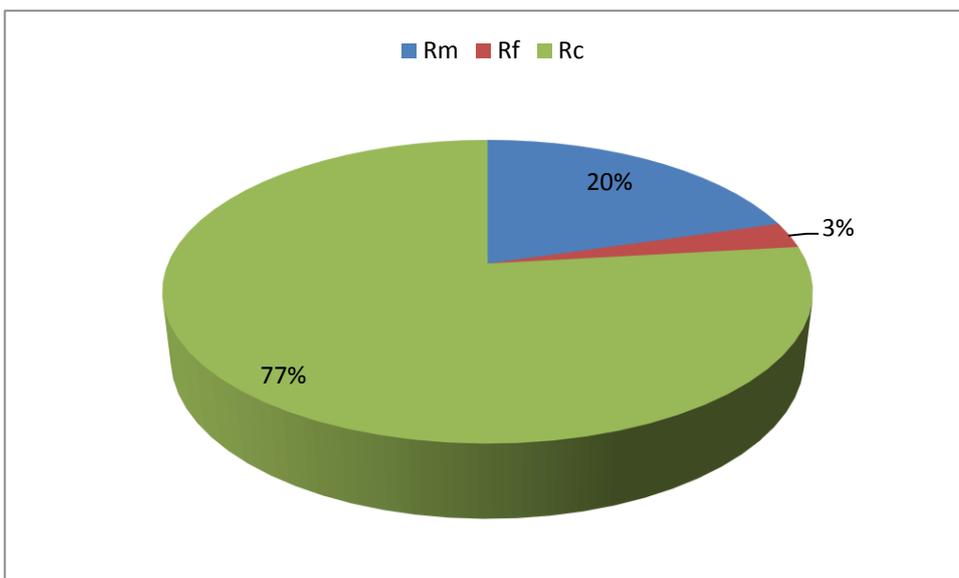
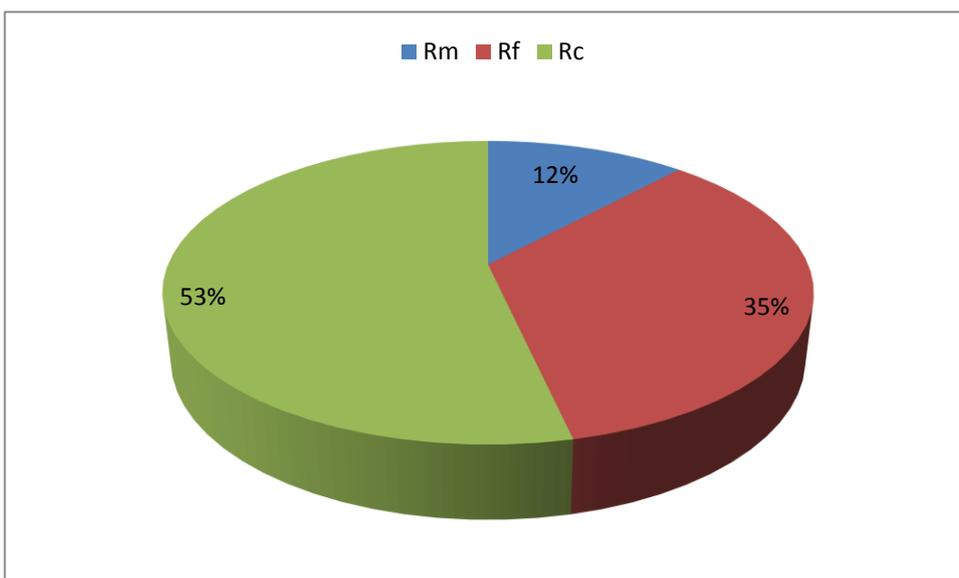


Ilustración 39. Distribución de resistencias - Membrana de 150kDa – Muestra Cuellos



**Ilustración 40. Distribución de resistencias - Membrana 150 kDa- Muestra Foulard**



**Ilustración 41. Distribución de resistencias - Membrana 150 kDa- Muestra Sanotan**

Para todas las muestras, con el uso de la membrana de 150kDa es mayor la resistencia generada por los sólidos en suspensión que por los sólidos disueltos y coloidales.

Entre los porcentajes de  $R_c$ , merece la pena destacar que el menor valor corresponde a SANOTAN, que coincide con la menor concentración de sólidos suspendidos. Además,

claramente el mayor valor de  $R_f$ , lo tiene la muestra SANOTAN, con lo que parece que este hecho se relaciona con la menor densidad de flujo de permeado.

De igual manera, la suma de todas las resistencias es mayor con la muestra SANOTAN, debido a que el valor de  $R_f$  es más alto, esto se debe a que los sólidos suspendidos tienen poco tamaño y logran alojarse en el interior de los poros, al trabajar a presión crítica.

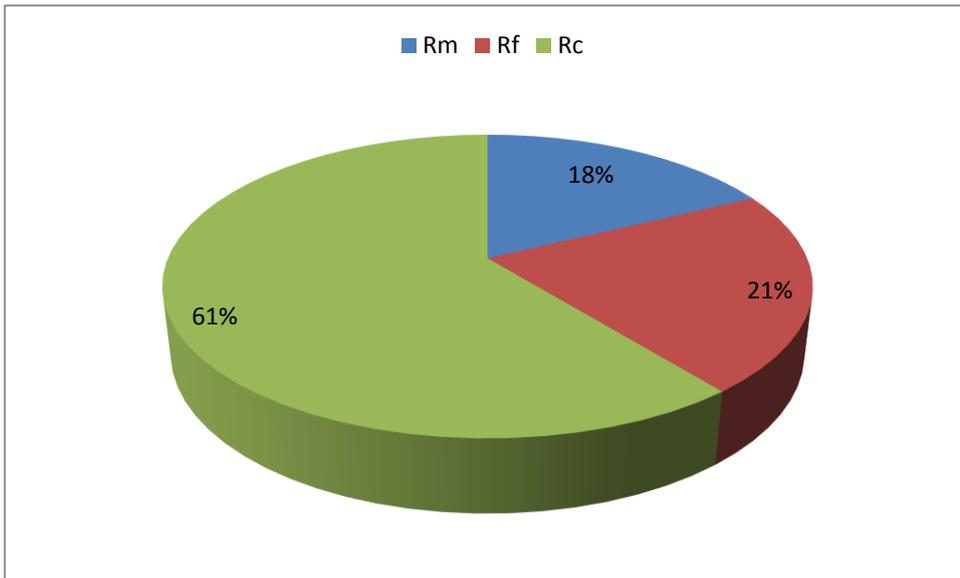
Por otra parte, la muestra Foulard tiene menor valor en el porcentaje de  $R_f$ , debido a que el tamaño de sólidos es mayor que las otras muestras, está comprendido entre 1,7 y 3 micras, por lo que un gran número de estos sólidos se acumularán más en la superficie de la membrana que en el interior de los poros, al trabajar a presión crítica.

#### 12.6.2 ANÁLISIS DE ENSUCIAMIENTO CON LA MEMBRANA DE 0,1 $\mu\text{m}$

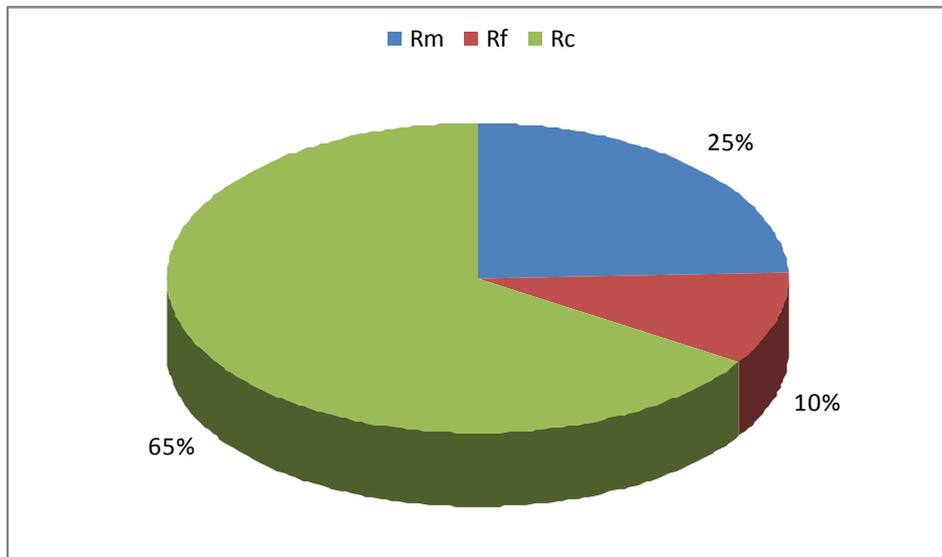
Se aplican las ecuaciones nuevamente del apartado 6.5 y se realizan los cálculos correspondientes.

Muestra	$R_m (m^{-1})$	$R_f (m^{-1})$	$R_c (m^{-1})$	$R_t (m^{-1})$
Cuellos	2,7752E+12	3,3673E+12	9,52918E+12	1,56716E+13
Foulard	4,1295E+12	1,6059E+12	1,10776E+13	1,6813E+13
Sanotan	4,0296E+12	1,7058E+12	1,30969E+13	1,88323E+13

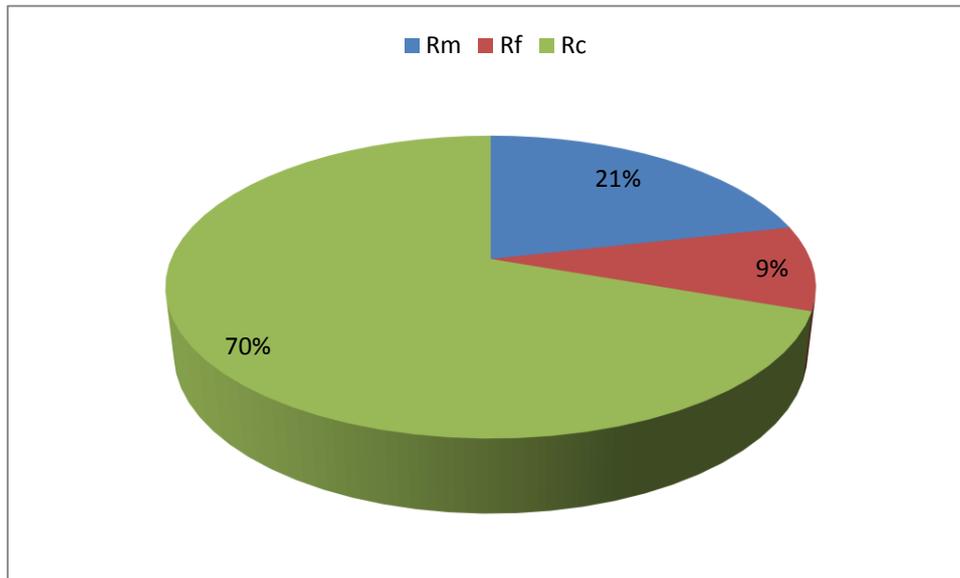
Tabla 57. Cálculo de resistencias con la membrana de 0,1  $\mu\text{m}$



**Ilustración 42. Distribución de resistencias - Membrana 0,1µm – Muestra Cuellos**



**Ilustración 43. Distribución de resistencias - Membrana 0,1µm – Muestra Foulard**



**Ilustración 44. Distribución de resistencias - Membrana 0,1 $\mu$ m – Muestra Sanotan**

Con la membrana de 0,1 $\mu$ m, la resistencia mayor también es la que ofrecen los sólidos suspendidos que forman la torta sobre la superficie de la membrana para todas las muestras.

Además, la resistencia total es ligeramente mayor para la muestra Sanotan, sin embargo sus valores son muy parecidos a la muestra Foulard. Esto significa que los sólidos suspendidos contenidos en la muestra Foulard, cuyo tamaño de partícula está entre 1,7 y 3  $\mu$ m, así como los de la muestra Sanotan, que tiene un 30% de sólidos inferiores a 1,7 $\mu$ m, se quedan en la superficie de la membrana, aumentando la resistencia de la torta.

Al calcular la resistencia total con la membrana de 0,1  $\mu$ m, se obtienen valores mayores debido a que partimos de una resistencia intrínseca de la membrana mayor que la de 150kDa.

## **12.7 COMPARACIÓN DE PERMEABILIDAD DE LAS MEMBRANAS**

Los valores de la permeabilidad inicial y final de las membranas utilizadas con las diferentes muestras, se observan en las tablas 58, 59 y 60.

Muestra	Permeabilidad Inicial (L/m <sup>2</sup> h.bar)	Permeabilidad Final (L/m <sup>2</sup> h.bar)	% Pérdida de permeabilidad
CUELLOS	706,28	184,62	74
FOULARD	653,39	269,66	58
SANOTAN	583,53	95,23	83

Tabla 58. Permeabilidad inicial y final de la membrana 150 kDa con cada muestra

Muestra	Permeabilidad Inicial (L/m <sup>2</sup> h.bar)	Permeabilidad Final (L/m <sup>2</sup> h.bar)	% Pérdida de permeabilidad
CUELLOS-FOULARD SANOTAN	110,97	107,14	3,4

Tabla 59. Permeabilidad inicial y final de la membrana 10 kDa con las muestras

Muestra	Permeabilidad Inicial (L/m <sup>2</sup> h.bar)	Permeabilidad Final (L/m <sup>2</sup> h.bar)	% Pérdida de permeabilidad
CUELLOS	118,37	54,21	54
FOULARD	74,2	58,06	21
SANOTAN	78,49	58,06	26

Tabla 60. Permeabilidad inicial y final de la membrana 0,1µm con cada muestra

- ✚ Al comparar la permeabilidad inicial, se puede observar que la permeabilidad inicial de la membrana de 150 kDa es mayor que la membrana de 0,1 µm, pese a tener menor corte molecular, debido a que ofrece menor resistencia a la filtración por menor espesor de la capa activa. Como se ha dicho anteriormente es una membrana fabricada para un biorreactor de membrana.
- ✚ La membrana de 150 kDa tiene mayor pérdida de permeabilidad con la muestra SANOTAN y la membrana FORM 005 Fray 0,1 µm, pierde más permeabilidad con la muestra CUELLOS, esto se debe a que según los análisis de ensuciamiento de la membrana, con cada uno de estos ensayos, se presenta mayor resistencia por taponamiento interno de los poros de las membranas
- ✚ La membrana FORM 002 Fray 10 kDa, presenta una mínima pérdida de permeabilidad de sólo el 3%, esto puede deberse a que la presión de trabajo era mínima y por consiguiente el ensuciamiento también.

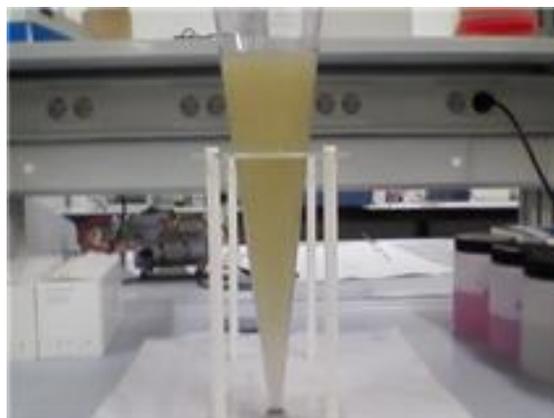
- ✚ En general con la membrana de 150 kDa, se obtienen mayores porcentajes de pérdida de permeabilidad, debido a que es una membrana fabricada para trabajar en un MBR (Biorreactor de membrana), a presiones muy bajas, con una presión crítica de 0,4 bar y se realizaron los ensayos a 0,3 bar, muy cercano a ese valor.



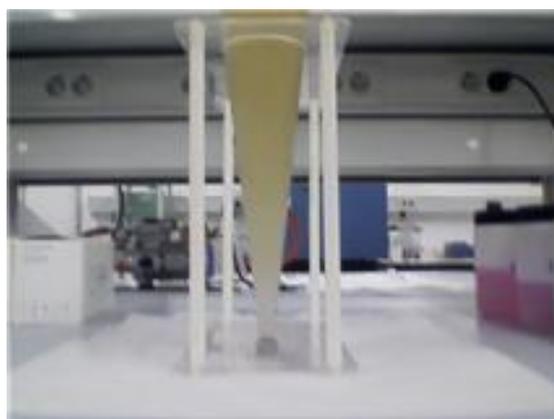
## **13.RESULTADO DE OPCIONES DE PRE-TRATAMIENTO**

### **13.1 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE SEDIMENTABILIDAD**

Durante el estudio de sedimentabilidad, 1 litro de agua residual SANOTAN permaneció durante 48 horas en el cono imhoff y no se observó sedimentación alguna durante este lapso de tiempo (ilustraciones 45 y 46). Esto puede deberse a que el tamaño de sólidos es muy pequeño y no logran sedimentar. Sin embargo, es necesario confirmar estos resultados con un estudio pormenorizado de tamaño de sólidos, que se realizará más adelante.



**Ilustración 45. Muestra Sanotan a las 24 horas**



**Ilustración 46. Muestra Sanotan a las 48 horas**

### 13.2 RESULTADO DE LA COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN- SEDIMENTACIÓN

Para estos ensayos se disponía de una nueva muestra de SANOTAN. En primer lugar, se presenta en la tabla 61, los resultados de la caracterización de la nueva muestra de Sanotan.

Nombre de la muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	DQO <sub>soluble</sub> (mg/L)	Sólidos Totales (mg/L)	Sólidos Suspendidos (mg/L)	Calcio (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)	Nitrógeno Total <sub>soluble</sub> (mg/L)
SANOTAN	7,03	11,39	22.800	7.580	15.524	2.800	870	1.220	630

Tabla 61. Caracterización de la muestra Sanotan antes del test de jarra

Comparando estos resultados con la caracterización de la primera muestra de Sanotan, se observan un aumento en la DQO en un 18%. Y una reducción en los valores de la conductividad en un 36%, el nitrógeno total en un 3,9% y los sólidos totales en un 13%.

Sin embargo los cambios más bruscos se presentan en el Calcio que se ha incrementado en un 58%, y los sólidos suspendidos que han triplicado su valor.

Cabe anotar que la mayor parte de la demanda química de oxígeno corresponde a la parte suspendida, debido a que la parte soluble sólo representa el 33% y en el caso del nitrógeno total la parte soluble corresponde al 51%, representando casi la mitad.

Estas variaciones en la caracterización se deben a que el desencalado es un proceso industrial donde las necesidades de reactivo varían con las características de la piel procesada (grosor, materia grasa, etc.) y de su uso final.

Inicialmente se presentan los resultados del test de jarra con cloruro férrico, como coagulante y posteriormente con sulfato de aluminio.

### *Determinación de la dosis óptima del cloruro férrico (Coagulante)*

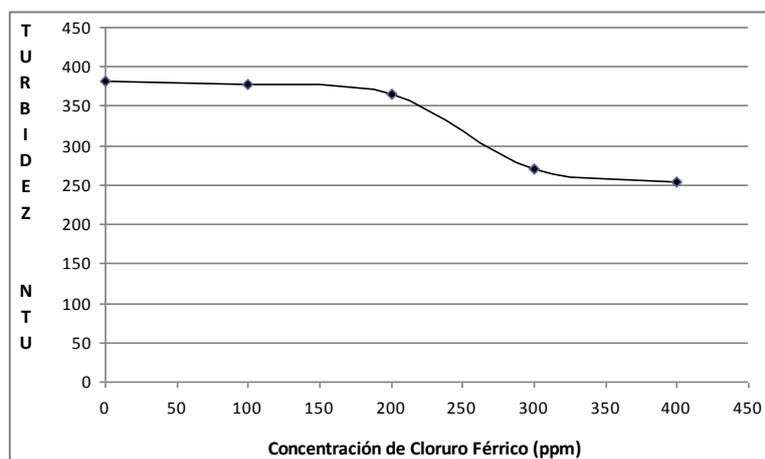
Para hallar la dosis óptima del cloruro férrico, se adiciona a cada jarra hasta obtener concentraciones de 100, 200, 300 y 400 ppm, teniendo fija la concentración del polielectrolito aniónico en 0,5 ppm, siguiendo los pasos del protocolo expuestos en el apartado 9.4.2.

Al final se mide la V30, y se analiza cada uno de los sobrenadantes. Los resultados de pueden observar en la tabla 62.

Jarras de agua residual	V <sub>30</sub> (mL/L)	Conductividad (mS/cm)	pH	Turbidez (NTU)
Sin adicionar FeCl <sub>3</sub>	0	11,39	7,03	381,5
100 ppm FeCl <sub>3</sub>	60	11,73	7,01	377,4
200 ppm FeCl <sub>3</sub>	101	11,38	6,93	365,2
300 ppm FeCl <sub>3</sub>	104	11,37	6,92	269,7
400ppm FeCl <sub>3</sub>	105	11,35	6,81	254,8

**Tabla 62.** Determinación de la dosis óptima del coagulante (cloruro férrico). Muestra Sanotan

Posteriormente se grafica las diferentes concentraciones de cloruro férrico con su respectivo valor de turbidez (ilustración 47).



**Ilustración 47.** Concentración de cloruro férrico vs. Turbidez

Según los resultados anteriores, se obtendría una menor turbidez para la jarra de agua residual con 400 ppm de concentración de  $\text{FeCl}_3$ , sin embargo presenta una gran coloración rojiza debida a la cantidad de cloruro férrico agregada, y los flóculos no están bien conformados. De igual forma ocurre en la jarra con 300 ppm de  $\text{FeCl}_3$ ; ésta coloración podría afectar en algún momento el proceso de curtido del cuero, si se pretende reutilizar el permeado que se obtiene con la aplicación de las membranas.

En cuanto a la concentración de 200 ppm, cabe señalar que aunque sólo reduce la turbidez en un 4,2%, no presenta coloración, los flóculos están bien definidos, y la disminución del pH es mínima. Algunos momentos del ensayo quedan recogidos en las ilustraciones 48 y 49.



**Ilustración 48. Test de jarra con cloruro férrico. Muestra Sanotan**



**Ilustración 49. Determinación de  $V_{30}$  con cloruro férrico. Muestra Sanotan**

Como es preciso elegir una concentración óptima de coagulante, se realiza nuevamente el test de jarra para la concentración de 200 y 400 ppm de cloruro férrico, con el fin de tener sobrenadante suficiente para caracterizarlo y poder comprobar los cambios no sólo de turbidez, pH y conductividad, sino de la demanda química de oxígeno y de nitrógeno.

En esta prueba se utilizó polielectrolito a una concentración de 1 ppm, para evaluar si de esta forma mejoraba la sedimentación.

En la tabla 63, aparecen los resultados de la caracterización del sobrenadante.

Jarras de agua residual	V <sub>30</sub> (mL/L)	Conductividad (mS/cm)	pH	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
200 ppm FeCl <sub>3</sub>	101	11,60	7,15	285	10.510	495
400 ppm FeCl <sub>3</sub>	105	11,26	7,08	252	18.490	760

**Tabla 63. Caracterización del sobrenadante de Sanotan con cloruro férrico a 200 y 400 ppm**

Según los resultados anteriores, podemos deducir que con la concentración de 400 ppm de cloruro férrico sólo se obtiene un menor valor en la turbidez, pero en los demás parámetros se obtienen mejores resultados con la concentración de 200 ppm, al lograr una disminución del 54% de la demanda química de oxígeno y 59 % de nitrógeno total. Además, el pH sigue siendo neutro, un ligero aumento de la conductividad de sólo 1,8% y por último la turbidez que disminuye en un 25%.

#### ***Determinación de la dosis óptima del sulfato de aluminio (Coagulante)***

Se adicionó en cada jarra sulfato de aluminio, hasta obtener concentraciones de 100, 200, 300 y 400 ppm, teniendo fija la concentración del polielectrolito en 1 ppm, siguiendo los pasos del protocolo. Al final se determinó la V<sub>30</sub>, pero no se observa sedimentación de partículas.

Sin embargo, se toma el sobrenadante de cada jarra para medir su turbidez y así comparar con la muestra original.

Jarras de agua residual	V <sub>30</sub> (mL/L)	Turbidez (NTU)
Sin adicionar Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0	381
100 ppm Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0	399
200 ppm Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0	399
300 ppm Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0	399
400ppm Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0	402

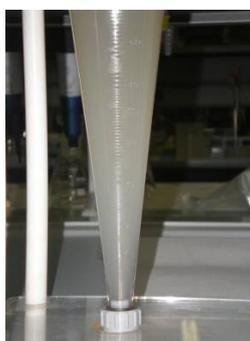
**Tabla 64. Resultados de turbidez y V<sub>30</sub> con sulfato de aluminio. Sanotan**

Es evidente que no se obtienen buenos resultados, por el aumento paulatino de la turbidez al aumentar la concentración de sulfato de aluminio, es decir, no se logra la coagulación-floculación. Por esta razón se descarta esta opción sin determinarse la cantidad óptima del polielectrolito. Con respecto a la DQO, no se midieron los valores de los sobrenadantes, dado que se observó que no había eliminación de sólidos.

Las ilustraciones 50 y 51, muestran lo ocurrido.



**Ilustración 50. Determinación de la dosis óptima de sulfato de aluminio. Sanotan**



**Ilustración 51. Plano V<sub>30</sub> de la jarra con sulfato de aluminio de 100 ppm. Sanotan**

### **13.2 RESULTADOS DE LA PRECIPITACIÓN SELECTIVA DE PROTEÍNAS**

Paralelamente al test de jarra, se realizó la precipitación selectiva de proteínas, con la adición de ácido clorhídrico. Una vez añadido el ácido a la muestra de Sanotan, comenzó a notarse la sedimentación de las partículas, y a medida que disminuía el pH, ésta sedimentación se hizo mayor. El agua comenzó a tomar un color blanquecino, como se puede ver en las siguientes ilustraciones, permitiendo ver los cambios entre el agua residual original y aquella en la cual se agregó el ácido.

Al final del ensayo las dos fases están claramente definidas y parte del sobrenadante se almacenó para caracterizarse. A continuación las ilustraciones 52 y 53, muestran lo ocurrido en este ensayo.



**Ilustración 52. Adición de ácido clorhídrico a la muestra Sanotan**



**Ilustración 53. Precipitación selectiva de proteínas. Muestra Sanotan**

El sobrenadante se analizó y se extrajeron los siguientes resultados.

pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Turbidez (NTU)	Nitrógeno Total (mg/L)	Calcio (mg/L)
4,10	11,22	17.510	480,3	770	405

**Tabla 65. Resultados de la caracterización del sobrenadante de la precipitación selectiva de proteínas. Muestra Sanotan.**

En estos resultados se aprecia una disminución de la conductividad en 1,4 %, la demanda química de oxígeno en un 23,2%, el nitrógeno total en un 36,8%, el calcio en un 53%. Sin embargo, la turbidez aumentó su valor, a pesar de ocurrir la precipitación.

El paso siguiente es comprobar que existe un pH óptimo en que las proteínas precipiten, por lo que se realiza un test de jarra, adicionando ácido clorhídrico hasta llevar la muestra de agua residual a pH diferentes, por último se dejan reposar durante 30 minutos en los conos imhoff, y el sobrenadante se analiza.

En la siguiente tabla aparecen los valores de pH a la que se sometió el agua residual y los valores de  $V_{30}$ .

Jarras de agua residual	pH	$V_{30}$ (mL/L)
1	5,08	0
2	4,18	109
3	3,10	106
4	2,19	0

**Tabla 66. Resultados del test de jarra con adición de ácido. (Sanotan)**

Interpretando la tabla anterior, para el agua residual con pH de 5 y de 2, no hubo precipitación, sino en los valores alrededor de 4 y 3, por lo que sólo se caracterizan los sobrenadantes de estas dos jarras.

Jarras de agua residual	pH	Turbidez (NTU)
2	4,18	548,2
3	3,10	587,8

**Tabla 67. Resultados de Turbidez del test de jarra con adición de ácido. (Sanotan)**

De estos valores de NTU, el menor valor se obtiene a un pH de 4,18; no obstante éste valor es mayor que la muestra original en un 43%. El aumento de la turbidez se debe al color blanquecino que adquiere el agua residual, debido probablemente a la descomposición que sufre el tensioactivo empleado en el desenchalado, durante la adición del ácido.

Es decir, con este procedimiento se ha logrado la remoción de los parámetros contaminantes analizados, a excepción de la turbidez y lo podemos comprobar en la tabla 65 con la caracterización del sobrenadante a un pH = 4,10. Y en caso de comparar su efectividad con la adición de cloruro férrico, se obtienen mejores resultados con éste último a una concentración de 200 ppm, según se puede ver en la tabla 63.

A continuación la ilustración 54, muestra lo sucedido durante el ensayo.



**Ilustración 54. Determinación de V30 con adición de ácido. (Sanotan)**

Como conclusión global para este apartado, cabe preguntarme si merece la pena realizar pre-tratamiento al agua residual más allá de una filtración de seguridad. Los rendimientos de eliminación de sólidos y materia orgánica obtenidos no compensan la utilización de reactivos químicos que, además, en el caso de  $\text{FeCl}_3$ , pueden colorear el agua. En todo caso, nuevos ensayos de pre-tratamiento se describen en el apartado 14, con una nueva muestra de agua residual.

## **14. REUTILIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL DEL DESENCALADO**

Al finalizar los ensayos anteriores, centramos el proceso de reutilización en una de las tres muestras de agua residual, siendo la muestra SANOTAN, la seleccionada, porque la empresa acorde con las prácticas de mejores técnicas disponibles, prefiere utilizar mayoritariamente en su proceso, el dióxido de carbono, como agente descalcante, por la ventajas que ofrece como la reducción del contenido de nitrógeno en sus efluentes, menos gas amoníaco en las planta y además contribuye a mejorar la calidad de las pieles puesto que la disminución suave del pH da lugar a una flor más suave y una tintura final más igualada.

La empresa una vez más, suministra agua residual del proceso de descalcado, que se caracteriza nuevamente para después precisar la opción de pre-tratamiento más adecuada. Es decir, comprobar la eficacia obtenida anteriormente por la coagulación-floculación con cloruro férrico frente a la sedimentación selectiva de proteínas. Para ello, es necesario realizar nuevamente un test de jarra alrededor de 200 ppm para acotar valores y hallar la dosis óptima del coagulante y del floculante, así como la adición de ácido clorhídrico llegando a diferentes valores de pH y encontrar el punto iso-eléctrico de las proteínas.

Al llegar a este punto, también se realiza un estudio de tamaño de sólidos, con la ayuda de filtros y con equipo de difracción láser.

La membrana de microfiltración FORM 005 FRAY de 0,1  $\mu\text{m}$  fue la seleccionada para estos ensayos en el apartado 12.4, porque se obtuvieron mejores resultados en la caracterización, al reducirse la conductividad en un 17%, en la DQO en un 35% y el nitrógeno total en un 41%. El pH sigue estando en valores neutros, alrededor de 7. Además su permeabilidad, que sólo se vio disminuida en un 26%.

Para este caso específico, la membrana de microfiltración ha sido más efectiva que la de ultrafiltración, por la interacción entre la membrana y el agua de alimentación, además el hecho que la membrana sea más abierta ofrece mayor densidad de flujo de permeado.

Una vez definida la membrana, se realiza un estudio para hallar la presión óptima de trabajo y por último se obtiene permeado suficiente para que la empresa, compruebe si el permeado obtenido cumple con las especificaciones para poder reutilizarse.

#### 14.1 CARACTERIZACIÓN

Como siempre se parte de la caracterización inicial para conocer los valores de sus parámetros contaminantes y compararlos con los obtenidos en la caracterización anterior. Estos valores se observan en la tabla 68.

SANOTAN	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	DQO <sub>soluble</sub> (mg/L)	Sólidos Totales (mg/L)	S.S (mg/L)	Calcio (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)	Nitrógeno Total <sub>soluble</sub> (mg/L)
Muestra Nueva	7,21	14,94	23.875	12.090	17.222	2.844	505	1.280	640
Muestra Anterior	7,03	11,39	22.800	7.580	15.524	2.800	870	1.220	630
Cambios	-	+31,1%	+ 4,7%	+59%	+10,9%	+1,5%	-41%	+ 4,9%	+1,58%

Tabla 68. Comparación de la caracterización de la muestra nueva y la anterior de Sanotan

De los resultados anteriores podemos deducir que los cambios más significativos se aprecian en la conductividad que aumentó un 31,1%, en la DQO<sub>Soluble</sub>, que aumentó un 59% y representa la mitad de la DQO<sub>total</sub>, y la conductividad que aumentó en un 31,1%.

#### 14.2 TEST DE JARRA

Como se mencionó anteriormente es necesario realizar el test de jarras cercano a 200 ppm de cloruro férrico, al ser el mejor resultado del test de jarra anterior para precisar su valor óptimo, por lo que se realiza un nuevo ensayo con concentraciones de 150, 200 y 250 ppm de cloruro férrico y 1 ppm de polielectrolito.

Los resultados aparecen en la tabla 69.

Jarras de agua residual	V <sub>30</sub> (mL/L)	Conductividad (mS/cm)	pH	Turbidez (NTU)
Sin adicionar FeCl <sub>3</sub>	0	14,94	7,21	502
150 ppm FeCl <sub>3</sub>	70	15,35	7,24	477
200 ppm FeCl <sub>3</sub>	94	15,00	7,17	475
250 ppm FeCl <sub>3</sub>	101	14,95	7,21	473

**Tabla 69. Resultados del nuevo test de jarra con cloruro férrico**

Cabe destacar que la turbidez de la muestra anterior de Sanotan, sin adición de cloruro férrico es de 381, 5 NTU y la muestra actual de 502,3; que representa un aumento del 31%. Por lo cual se obtienen valores mayores de turbidez que los realizados anteriormente.

De la tabla anterior podemos notar que existe poca diferencia en los resultados obtenidos a 200 y 250 ppm, sin embargo a 200 ppm de concentración del coagulante, los flóculos están más definidos. Así que habiendo poca diferencia entre estos dos últimos valores y notando una mejor conformación de los flocs, se elige la concentración de 200 ppm como la dosis óptima de cloruro férrico.

Luego se determina la cantidad óptima de polielectrolito, para lo cual se fija la concentración óptima de coagulante (200 ppm de cloruro férrico) y se varía la de polielectrolito a 1, 2, 3 y 4 ppm.

En la tabla 70, se pueden observar los resultados.

Jarras de agua residual	V <sub>30</sub> (mL/L)	Conductividad (mS/cm)	pH	Turbidez (NTU)
1 ppm de polielectrolito	96	14,75	7,10	482
2 ppm de polielectrolito	96	14,72	7,12	482
3 ppm de polielectrolito	100	14,67	7,13	482
4 ppm de polielectrolito	100	14,71	7,16	485

**Tabla 70. Determinación de la dosis óptima de polielectrolito**

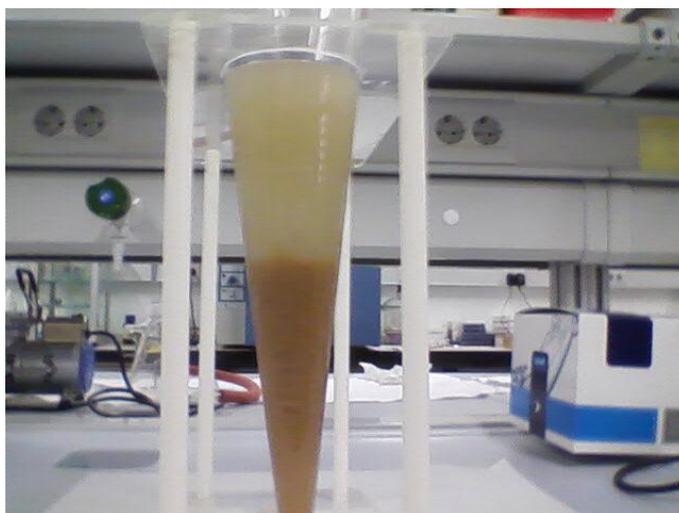
Podemos deducir de esta tabla, que la diferencia en los valores obtenidos de turbidez, pH, conductividad y  $V_{30}$  son mínimos, así que al obtenerse la misma eficiencia en todas las jarras se elige aquella en la que se utilice menos producto químico, siendo elegida la concentración de 1 ppm como la concentración óptima del polielectrolito.

Luego se caracteriza el sobrenadante, para saber que se ha eliminado y se obtienen los siguientes resultados.

DQO (mg/L)	Nitrógeno total (mg/L)	Sólidos suspendidos (mg/L)
18.020	1.270	2.800

**Tabla 71. Caracterización del sobrenadante de Sanotan con 200 ppm de cloruro férrico y 1ppm de polielectrolito**

A nivel general se estima la reducción de la turbidez en sólo el 4%, de la conductividad del 1,3% y la DQO del 24%, sin embargo el nitrógeno total y los sólidos suspendidos no presentan ningún cambio. El pH sigue siendo neutro. Estos valores son menores que los alcanzados anteriormente con 200 ppm de cloruro férrico y 1 ppm de polielectrolito, cuyos resultados se encuentran en la tabla 62.



**Ilustración 55. Sanotan con 200 ppm de cloruro férrico y 1ppm de polielectrolito**

### 14.3 PRECIPITACIÓN SELECTIVA DE PROTEÍNAS

En este apartado se realiza el mismo procedimiento del protocolo explicado en el apartado 9.4.2 y como en ensayos anteriores el punto isoelectrico se halló a un pH de 4; nuevamente se adicionó ácido clorhídrico hasta llegar a ese valor de pH, se deja decantar durante 30 minutos y se caracterizó el sobrenadante.

pH	Conductividad (mS/cm)	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L)	Sólidos suspendidos (mg/L)	Nitrógeno total (mg/L)
4,15	17,10	655,8	17.480	2.680	1.170

Tabla 72. Caracterización del sobrenadante de Sanotan con ácido clorhídrico

Al analizarlos se calcula que la disminución de la DQO es de un 26%, de los sólidos suspendidos de sólo el 5,7% y el nitrógeno total de un 8,5%; pero la conductividad aumentó en un 14,4%, así como la turbidez que aumentó en un 30%, debido a la degradación del tensioactivo.



Ilustración 56. Sanotan con ácido clorhídrico (pH=4,15)

En vista que la disminución de nitrógeno fue mínima, se realiza la misma prueba pero llegando a un pH de 3 y la medida de nitrógeno total es de 1.202 mg/L, es decir sólo el 6% menos que la muestra original. No se adicionó más ácido, porque resulta poco viable económicamente, llegar a valores de pH tan bajos.

Por los resultados obtenidos, está claro que la nueva muestra de SANOTAN no tiene las mismas características que la anterior, de tal manera que al aplicar los mismos protocolos no se obtienen los resultados esperados, acorde a los hallados anteriormente. Tanto en el test de jarra como en la precipitación de proteínas los resultados no son óptimos.

Algunos parámetros difieren con la caracterización anterior, como la parte soluble de la DQO y del nitrógeno total, así como la conductividad que ha aumentado un 31%, es decir la presencia de sales es mayor por lo que la fuerza iónica ha aumentado, interfiriendo en los procesos de coagulación-floculación y la precipitación de proteínas.

Por todo ello se corrobora que no merece la pena realizar este tipo de pre-tratamientos al agua residual.

#### 14.4 ESTUDIO DE TAMAÑO DE SÓLIDOS

En vista que no se alcanzaron los efectos deseados en la coagulación-floculación y la precipitación de proteínas, se reafirma la idea de la necesidad de un pre-tratamiento puramente físico (filtración). Por ello se realiza una filtración con filtros de diámetro de poro de 5 y 8 micras, para comprobar qué cantidad de sólidos suspendidos pueden ser eliminados con ellos (ver tablas 73 y 74).

Nombre de la muestra	S.S	8,0 µm	5,0 µm
SANOTAN	2.844 mg/L	480 mg/L	516 mg/L

Tabla 73. Cantidad de sólidos retenidos en filtro de 8 y 5 micras.

Nombre de la muestra	%>8,0 µm	%>5,0 µm
SANOTAN	16,8%	18,1%

Tabla 74. Porcentaje de sólidos retenidos en filtro de 8 y 5 micras.

Según los resultados obtenidos, los sólidos suspendidos con tamaño entre 5 y 8 micras, corresponde a un porcentaje muy bajo, lo cual significa que la mayor parte de los sólidos tienen tamaños menores a 5 micras.

Con el objeto de realizar un estudio más pormenorizado del tamaño de sólidos, se utiliza el Mastersizer 2000 del Instituto de Ingeniería de Alimentos para el desarrollo (IIAD).

Los resultados del estudio de sólidos de la muestra SANOTAN en número de partículas tras la conversión en volumen (ver apartado 9.5.2), se muestran en la tabla 75, así como el informe granulométrico del filtrado de SANOTAN con los filtros de 5 y 8  $\mu\text{m}$  (tablas 76 y 77).

<b>Análisis Granulométrico de la muestra Sanotan en número de partículas</b>	
Percentil 10 d(0.1):	0,415 $\mu\text{m}$
Mediana d(0,5):	0,601 $\mu\text{m}$
Percentil 90 d(0.9):	1,195 $\mu\text{m}$

**Tabla 75. Informe granulométrico de la muestra Sanotan en número de partículas**

Según estos resultados el 10% de los sólidos tienen tamaño menor o igual a 0,415  $\mu\text{m}$ ; el 50% tiene tamaño menor o igual a 0,601 $\mu\text{m}$ , así como el 90% tiene un tamaño menor o igual a 1,195 $\mu\text{m}$ .

<b>Análisis Granulométrico del filtrado de 5<math>\mu\text{m}</math> en número de partículas (Sanotan)</b>	
Percentil 10 d(0.1):	0,377 $\mu\text{m}$
Mediana d(0,5):	0,541 $\mu\text{m}$
Percentil 90 d(0.9):	0,991 $\mu\text{m}$

**Tabla 76. Informe granulométrico del filtrado de 5  $\mu\text{m}$  en número de partículas. (Sanotan)**

Para el agua residual filtrada con un filtro de 5 micras, el 10% de los sólidos tiene tamaño menor o igual a 0,377  $\mu\text{m}$ ; el 50% tiene un tamaño menor o igual a 0,541  $\mu\text{m}$ , así como el 90% tiene un tamaño menor o igual de 0,991  $\mu\text{m}$ .

<b>Análisis Granulométrico del filtrado de 8<math>\mu\text{m}</math> en número de partículas (Sanotan)</b>	
Percentil 10 d(0.1):	0,361 $\mu\text{m}$
Mediana d(0,5):	0,501 $\mu\text{m}$
Percentil 90 d(0.9):	0,881 $\mu\text{m}$

**Tabla 77. Informe granulométrico del filtrado de 8  $\mu\text{m}$  en número de partículas. (Sanotan)**

Para el agua residual filtrada con un filtro de 8 micras, el 10% de los sólidos tiene tamaño menor o igual a 0,361  $\mu\text{m}$ ; el 50% tiene tamaño menor o igual a 0,501  $\mu\text{m}$ , así como el 90% tiene un tamaño menor o igual a 0,881  $\mu\text{m}$ .

Estos resultados se ajustan a la realidad y se nota muy poca diferencia en la distribución del tamaño del filtrado de 8 y 5 micras, que concuerda a lo obtenido con la filtración, donde sólo hay un 2% de diferencia en el peso de los sólidos retenidos por cada uno de los filtros.

Además, este estudio nos demuestra que los sólidos en suspensión tienen un tamaño muy cercano a las 0,45  $\mu\text{m}$ , por lo que la eliminación antes del proceso de membranas es complicada, tanto por vía físico-química como por filtración.

## **14.5 RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE LA PRESIÓN DE TRABAJO**

### **14.5.1 RESULTADOS DEL ENSAYO A 0,5 BAR DE PRESIÓN**

#### **a. Medición de parámetros**

Inicialmente se mide la conductividad y el pH, para comprobar que el agua residual no ha sufrido cambios (ver tabla 78).

Parámetro	Antes de fase experimental con membranas	Caracterización
pH	7,44	7,21
Conductividad	13,15 mS/cm	14,94 mS/cm

Tabla 78. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membrana 0,1  $\mu\text{m}$  – 0,5 bar – Sanotan

### b. Estudio de permeabilidad inicial de la membrana.

Las condiciones de trabajo para determinar la permeabilidad inicial son:

- Agua de alimento: agua destilada
- Temperatura: 20°C
- Presiones de referencia: 0,5; 0,8 y 1 bar.
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Bajo estas condiciones, se calcula el caudal de permeado a recirculación total con agua destilada.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	t (s)	$Q_P$ (mL/s)	J (mL/cm <sup>2</sup> s)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,6	50	177	0,28	0,0028	101,69
0,8	50	102	0,49	0,0049	176,47
1	50	78	0,64	0,0064	230,76
0	0	0	0	0	0

Tabla 79. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones antes de ser utilizada a 0,5 bar- (Sanotan)

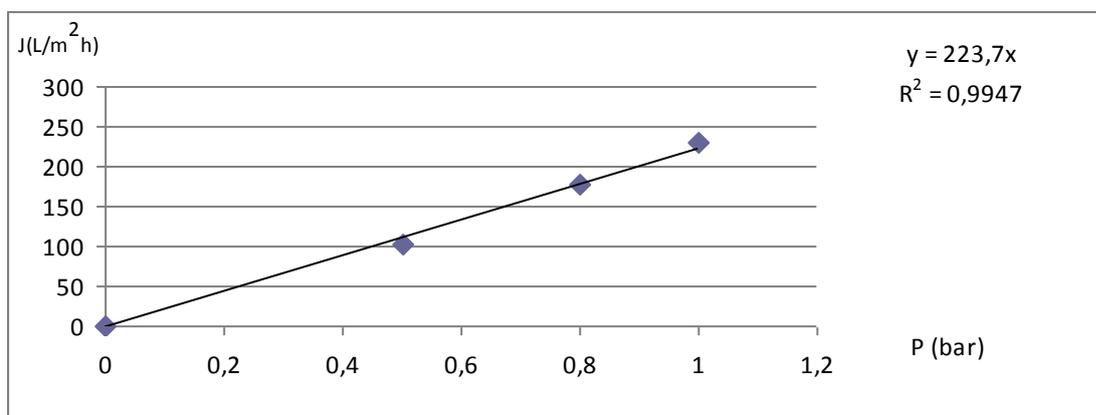


Ilustración 57. Permeabilidad inicial de la membrana 0,1  $\mu\text{m}$  (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan a 0,5 bar)

La pendiente de la recta es 223,7 L/(m<sup>2</sup>h.bar); siendo este valor la permeabilidad inicial de la membrana.

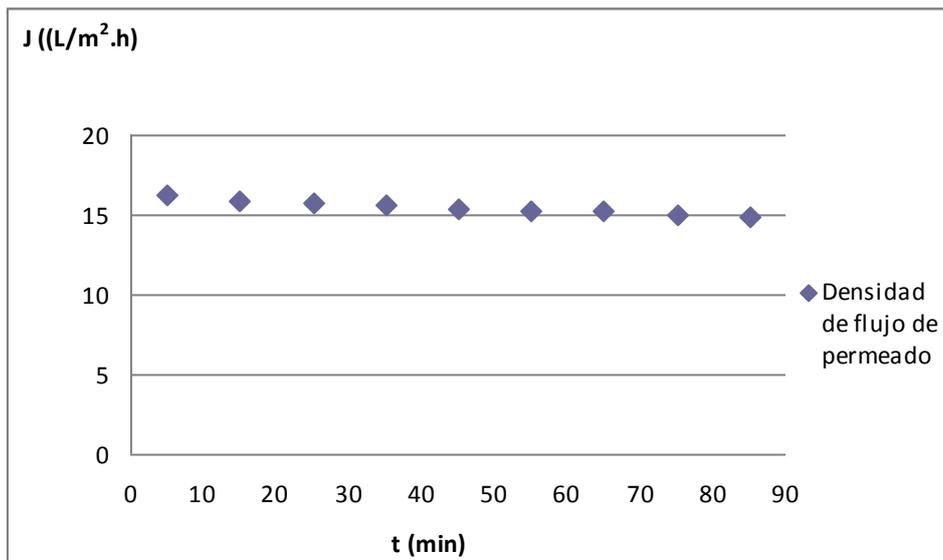
### c. Estudio de flujo de permeado

Para determinar la densidad de flujo de permeado las condiciones de trabajo son:

- Agua de alimentación: Muestra Sanotan
- Temperatura: 20°C
- Presión: 0,5 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Tiempo de medición	V (mL)	t (s)	Área (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> .s)	J(L/m <sup>2</sup> .h)
t=5 min	20	442	100	0,00045	16,28
t=15min	20	452	100	0,00044	15,92
t=25 min	20	458	100	0,00043	15,72
t=35 min	20	461	100	0,00043	15,61
t=45 min	20	467	100	0,00042	15,41
t=55 min	20	471	100	0,00042	15,28
t=65 min	20	473	100	0,00042	15,22
t=75 min	20	479	100	0,00041	15,03
t=85 min	20	485	100	0,00041	14,84

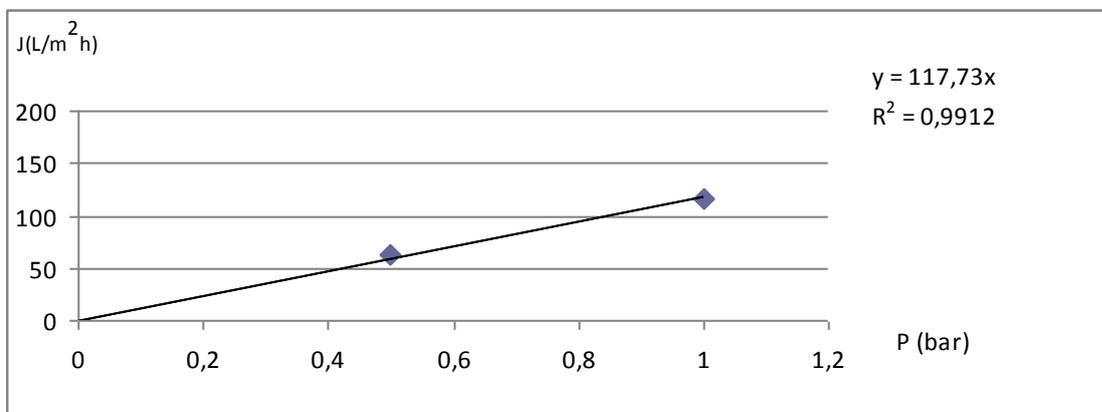
Tabla 80. Cálculo de densidad de flujo de permeado de Sanotan a 0,5 bar



**Ilustración 58. Densidad de flujo de permeado de Sanotan a 0,5 bar**

**d. Limpieza con membrana**

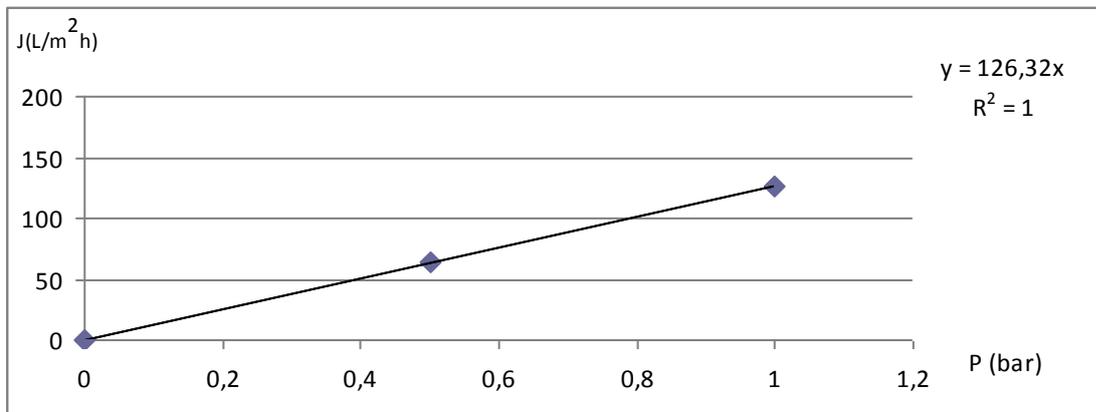
✚ La permeabilidad después del primer lavado con agua destilada (ver ilustración 59).



**Ilustración 59. Nueva permeabilidad después de primer lavado con agua destilada**

La nueva Permeabilidad es 117,73 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que representa el 53% de la permeabilidad inicial. Por eso se inicia la limpieza química.

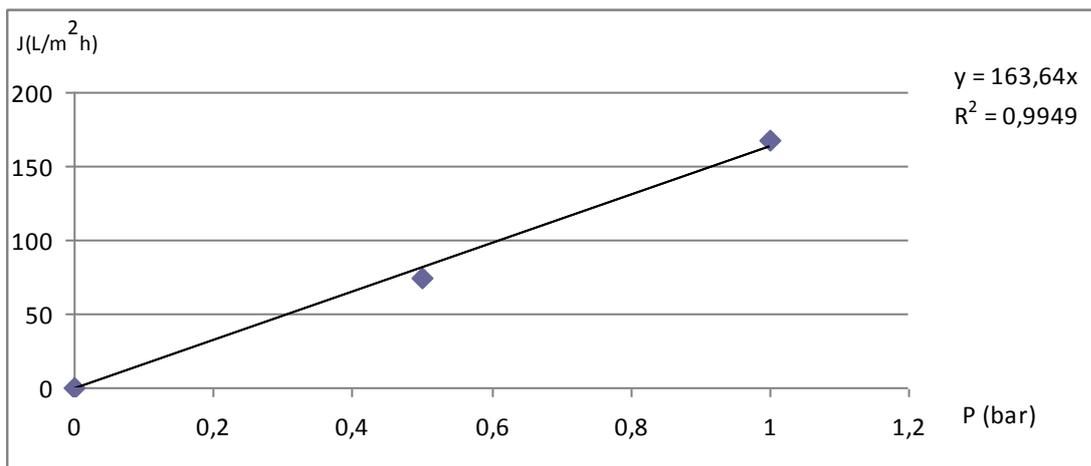
✚ Permeabilidad después del segundo lavado con agua destilada (ver ilustración 60)



**Ilustración 60. Nueva permeabilidad después del segundo lavado con agua destilada**

La nueva Permeabilidad es 126,23 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que representa el 56% de la permeabilidad inicial.

✚ Permeabilidad después del tercer lavado con agua destilada (ver ilustración 61)



**Ilustración 61. Permeabilidad final**

La permeabilidad final es 163,64 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que representa el 73% de la permeabilidad inicial. La membrana se deja en baño con agua destilada, para que continúe limpiándose hasta el nuevo ensayo.

#### e. Análisis del permeado final

Presión (bar)	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)	Turbidez (NTU)
0,5	7,73	13,59	13.310	900	5,8

Tabla 81. Caracterización del permeado de Sanotan - 0,5 bar de Presión

Al trabajar a 0,5 bar, el pH sigue siendo neutro, la conductividad disminuye 9%, la DQO un 44%, el nitrógeno total 29% y la turbidez el 98%.

### 14.5.2 RESULTADOS DEL ENSAYO A 1 BAR DE PRESIÓN

#### a. Medición de parámetros

Inicialmente se mide la conductividad y el pH, para comprobar que el agua residual no ha sufrido cambios (tabla 82).

Parámetro	Antes de fase experimental con membranas	Caracterización
pH	7,16	7,21
Conductividad	14,86 mS/cm	14,94 mS/cm

Tabla 82. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membrana 0,1 µm – 1 bar – Sanotan

#### b. Estudio de permeabilidad inicial de la membrana.

Las condiciones de trabajo para determinar la permeabilidad inicial son:

- Agua de alimento: agua destilada
- Temperatura: 17°C
- Presiones de referencia: 0,5; 0,8 y 1 bar.
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Bajo estas condiciones, se calcula el caudal de permeado a recirculación total con agua destilada.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	$t$ (s)	$Q_P$ (mL/s)	$J$ (mL/cm <sup>2</sup> s)	$J$ (L/m <sup>2</sup> h)
0,6	50	179	0,27	0,0027	100,55
0,8	50	107	0,46	0,0046	168,22
1	50	80	0,62	0,0062	225
0	0	0	0	0	0

Tabla 83. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones antes de ser utilizada a 1 bar - ( Sanotan)

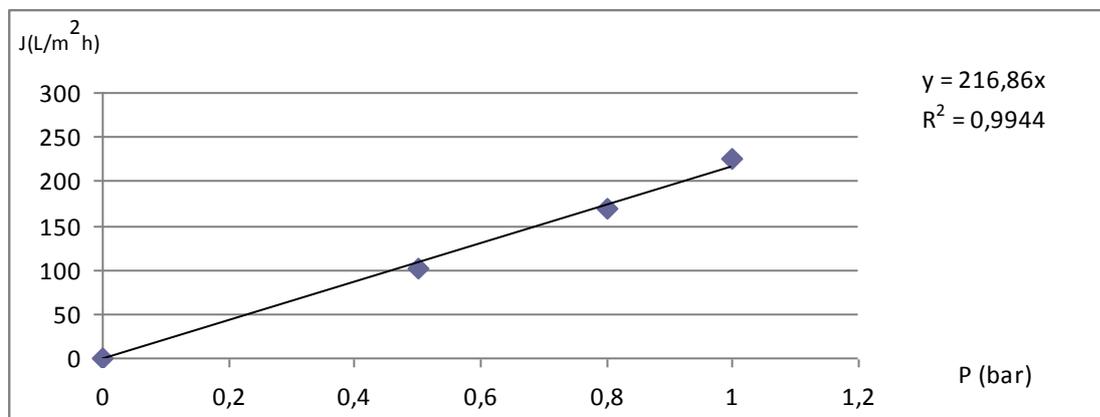


Ilustración 62. Permeabilidad inicial de la membrana 0,1  $\mu\text{m}$  (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan a 1 bar)

La permeabilidad inicial es 216,86 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que es la pendiente de la recta.

### c. Estudio de flujo de permeado

Las condiciones de trabajo para determinar la densidad de flujo de permeado son:

- Agua de alimentación: Muestra Sanotan
- Temperatura: 17°C
- Presión: 1 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Tiempo de medición	V (mL)	t (s)	Área (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> .s)	J(L/m <sup>2</sup> .h)
t=5 min	20	339	100	0,00058	21,23
t=15min	20	376	100	0,00053	19,14
t=25 min	20	376	100	0,00053	19,14
t=35 min	20	388	100	0,00051	18,55
t=45 min	20	388	100	0,00051	18,55
t=55 min	20	388	100	0,00051	18,55
t=65 min	20	389	100	0,00051	18,50
t=75 min	20	389	100	0,00051	18,50
t=85 min	20	390	100	0,00051	18,46

Tabla 84. Cálculo de densidad de flujo de permeado de Sanotan a 1 bar

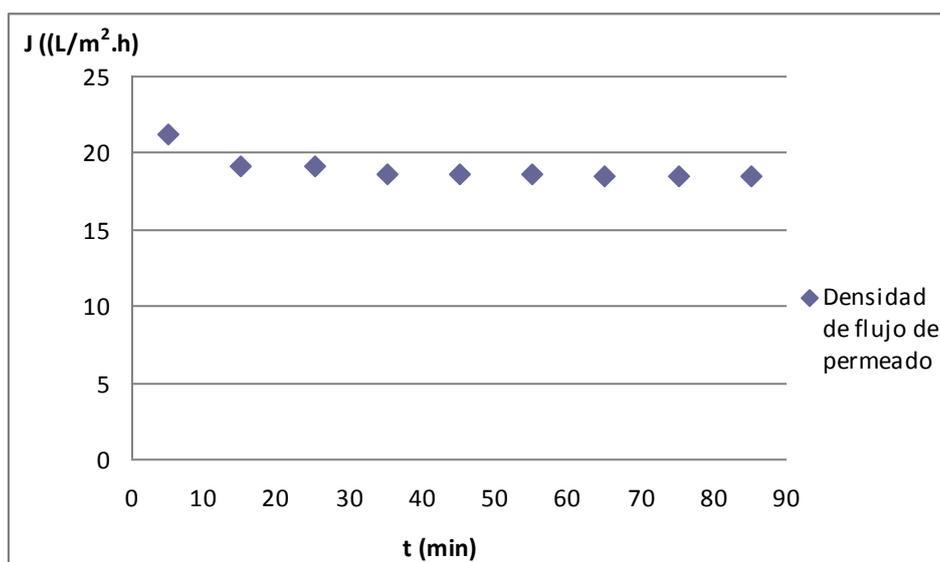
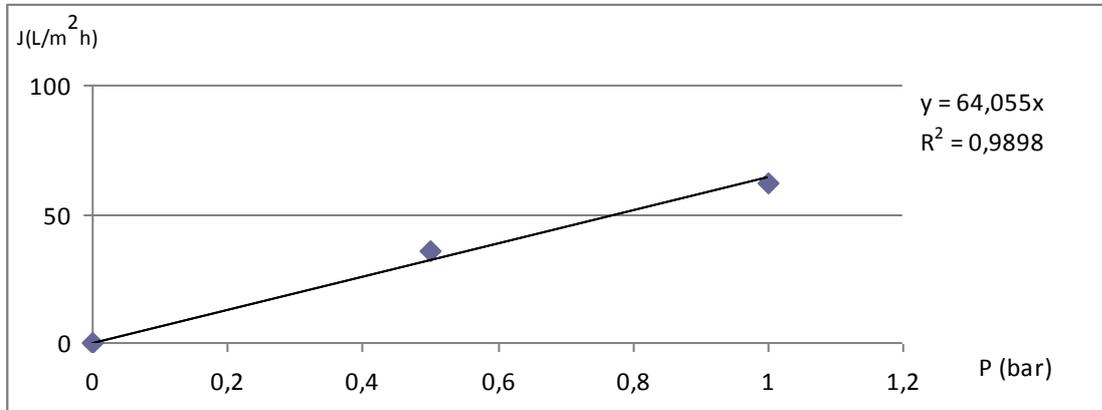


Ilustración 63. Densidad de flujo de permeado de Sanotan a 1 bar

#### d. Limpieza con membrana

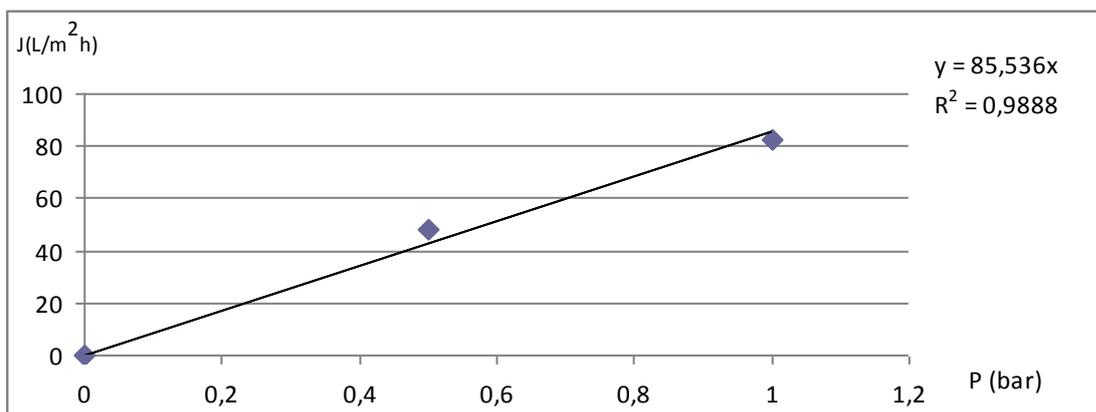
✚ Permeabilidad después del primer lavado con agua destilada (ver ilustración 64)



**Ilustración 64. Nueva permeabilidad después de primer lavado con agua destilada**

La nueva permeabilidad es 64,05 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que representa el 29% de la permeabilidad inicial. Por eso es necesario iniciar la limpieza química.

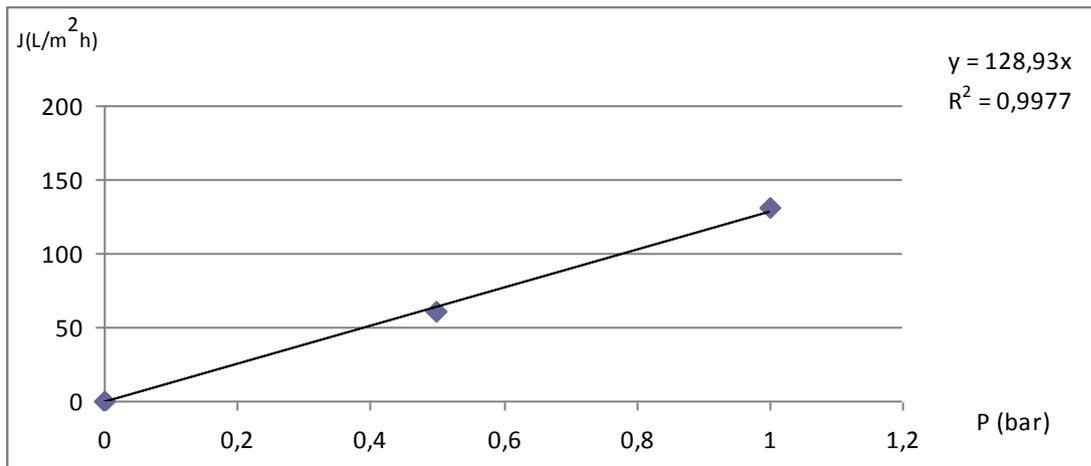
✚ Permeabilidad después del segundo lavado con agua destilada (ver ilustración 65)



**Ilustración 65. Nueva permeabilidad después del segundo lavado**

La nueva permeabilidad es 85,53 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que representa el 39% de la permeabilidad inicial.

✚ Permeabilidad después del tercer lavado con agua destilada (ver ilustración 66)



**Ilustración 66. Permeabilidad final**

La permeabilidad final es 128,93 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que representa el 60% de la permeabilidad inicial. La membrana se deja en baño con agua destilada, para que continúe limpiándose hasta el nuevo ensayo.

#### e. Análisis del permeado final

Presión (bar)	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)	Turbidez (NTU)
1	7,86	12,40	11.700	850	3,5

**Tabla 85. Caracterización del permeado de Sanotan - 1 bar de Presión**

En estas condiciones, el pH sigue siendo neutro, la conductividad disminuye 17%, la DQO 50%, el nitrógeno total 33% y la turbidez 99,2%.

### 14.5.3 RESULTADOS DEL ENSAYO A 1,5 BAR DE PRESIÓN

#### a. Medición de parámetros

Inicialmente se mide la conductividad y el pH, para comprobar que el agua residual no ha sufrido cambios (tabla 86).

Parámetro	Antes de fase experimental con membranas	Caracterización
pH	7,10	7,21
Conductividad	14,80 mS/cm	14,94 mS/cm

Tabla 86. Caracterización inicial y antes de fase experimental con membrana 0,1  $\mu\text{m}$  – 1,5 bar – Sanotan

### b. Estudio de permeabilidad inicial de la membrana.

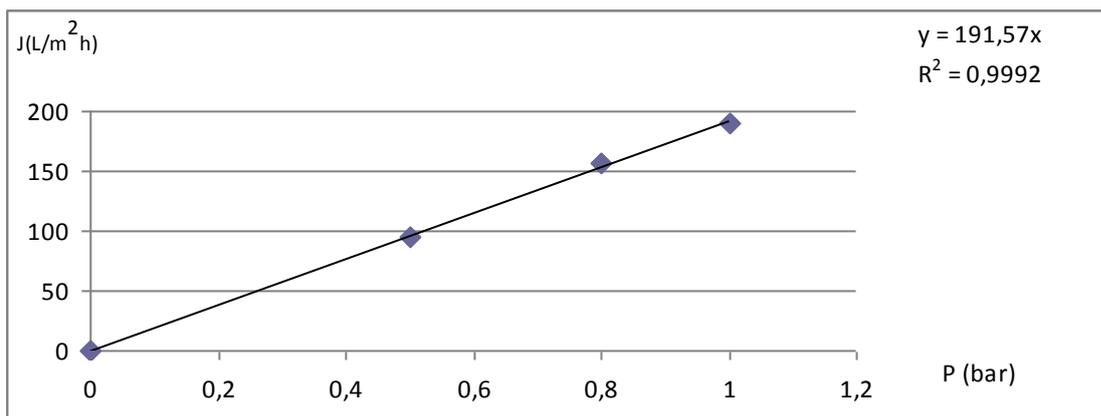
Las condiciones de trabajo para determinar la permeabilidad inicial de la membrana son:

- Agua de alimento: agua destilada
- Temperatura: 17°C
- Presiones de referencia: 0,5; 0,8 y 1 bar.
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Bajo estas condiciones, se calcula el caudal de permeado a recirculación total con agua destilada.

$\Delta P$ (bar)	$V_P$ (mL)	$t$ (s)	$Q_P$ (mL/s)	$J$ (mL/cm <sup>2</sup> s)	$J$ (L/m <sup>2</sup> h)
0,6	50	190	0,26	0,0026	94,73
0,8	50	115	0,43	0,0043	156,52
1	50	95	0,52	0,0052	189,47
0	0	0	0	0	0

Tabla 87. Cálculo de caudal de permeado con agua destilada a diferentes presiones antes de ser utilizada a 1,5 bar - ( Sanotan)



**Ilustración 67. Permeabilidad inicial de la membrana 0,1  $\mu$ m (Antes de ser utilizada con la muestra Sanotan a 1,5 bar)**

La permeabilidad inicial es de 191,57 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que es la pendiente de la recta.

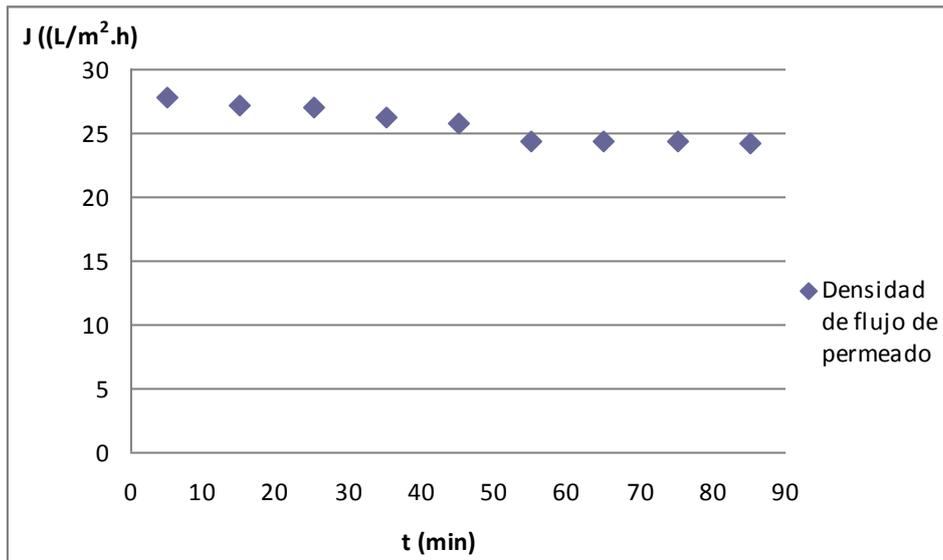
### c. Estudio de flujo de permeado

Las condiciones de trabajo para determinar la densidad de flujo de permeado son:

- Agua de alimentación: Muestra Sanotan
- Temperatura: 20°C
- Presión: 1,5 bar
- Caudal de alimentación: 50 L/h

Tiempo de medición	V (mL)	t (s)	Área (cm <sup>2</sup> )	J (mL/cm <sup>2</sup> .s)	J(L/m <sup>2</sup> .h)
t=5 min	20	259	100	0,00077	27,79
t=15min	20	265	100	0,00075	27,16
t=25 min	20	267	100	0,00074	26,96
t=35 min	20	275	100	0,00072	26,18
t=45 min	20	279	100	0,00071	25,80
t=55 min	20	295	100	0,00067	24,40
t=65 min	20	296	100	0,00067	24,32
t=75 min	20	296	100	0,00067	24,32
t=85 min	20	297	100	0,00067	24,24

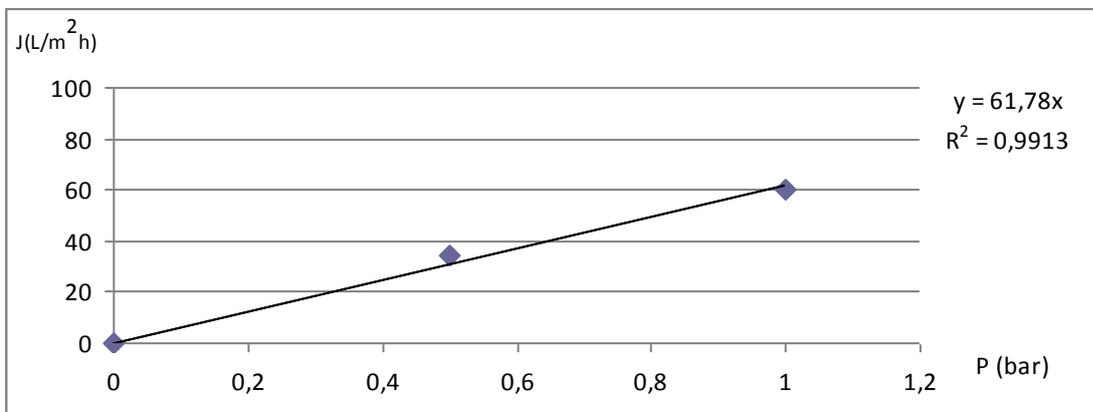
**Tabla 88. Cálculo de densidad de flujo de permeado de Sanotan a 1,5 bar**



**Ilustración 68. Densidad de flujo de permeado de Sanotan a 1,5 bar**

**d. Limpieza con membrana**

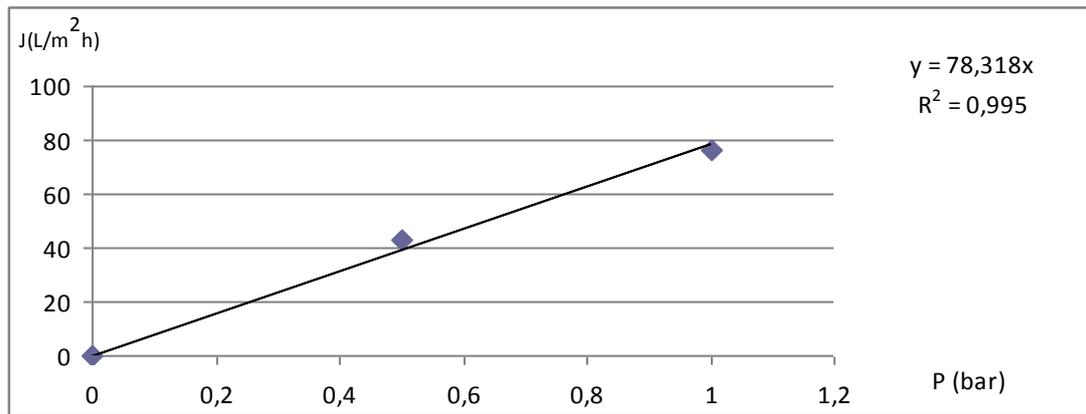
✚ Permeabilidad después del primer lavado con agua destilada (ver ilustración 69)



**Ilustración 69. Nueva permeabilidad después de primer lavado con agua destilada**

La nueva permeabilidad es 61,78 L/(m².h.bar), que representa el 32% de la permeabilidad inicial. Por eso es necesaria la limpieza química.

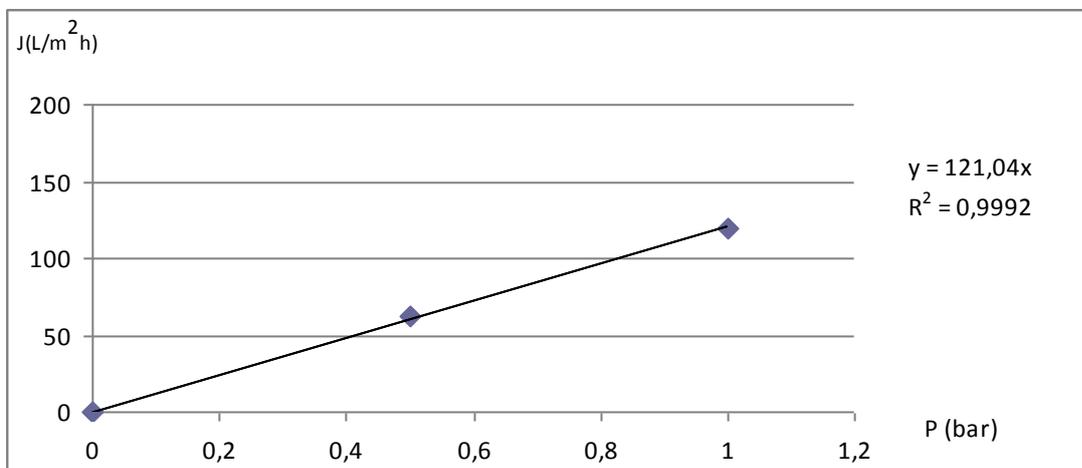
✚ Permeabilidad después del segundo lavado con agua destilada (ver ilustración 70)



**Ilustración 70. Nueva permeabilidad después del segundo lavado**

La nueva permeabilidad es de 78,31 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que representa el 40% de la permeabilidad inicial.

✚ Permeabilidad después del tercer lavado con agua destilada (ver ilustración 71).



**Ilustración 71. Permeabilidad final**

La permeabilidad final es 121,04 L/(m<sup>2</sup>h.bar), que representa el 63% de la permeabilidad inicial.

### e. Análisis del permeado final

Presión (bar)	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)	Turbidez (NTU)
1,5	8,11	12,68	11.360	830	0,10

Tabla 89. Caracterización del permeado de Sanotan – 1,5 bar de Presión

En estas condiciones el pH aumenta ligeramente, la conductividad disminuyó un 15%, la demanda química de oxígeno el 52%, el nitrógeno total 35% y la turbidez el 99,9%.

#### 14.5.4 COMPARACIÓN DE CARACTERIZACIÓN Y DENSIDAD DE FLUJO DE PERMEADO

A continuación se realiza la comparación de los resultados de la caracterización y la densidad de flujo de permeado, para determinar cuál es la presión óptima. Para ello, se elaboró la tabla 90 y la ilustración 72, para analizar los valores obtenidos, durante los ensayos anteriores.

Presión (bar)	pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/L)	Nitrógeno Total (mg/L)
0,5	7,73	13,59	13.310	900
1	7,86	12,48	11.700	850
1,5	8,11	12,40	11.360	830

Tabla 90. Comparación de caracterización a diferentes presiones – Sanotan

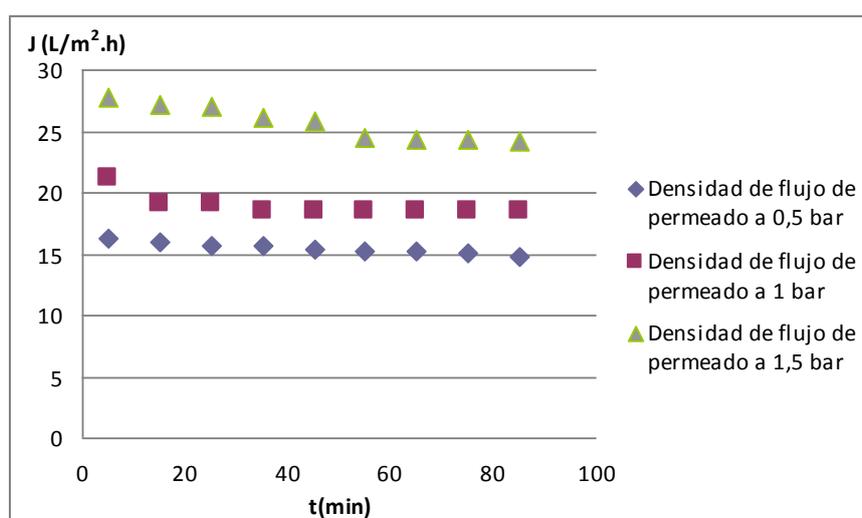


Ilustración 72. Comparación de densidad de flujo de permeado a diferentes presiones – Sanotan

Al realizar el respectivo análisis, se elige la presión de 1,5 bar, como presión óptima, debido a que se obtiene una mayor eliminación de la DQO, nitrógeno total, conductividad y turbidez, así como mayor densidad de flujo de permeado. El pH presenta un aumento no significativo. Cabe decir que estos resultados son los esperados, pues un aumento de presión implica un aumento de densidad de flujo de permeado, diluyendo así esta corriente y obteniendo rechazos mayores.

Al aumentar la presión hasta 2 bar, se observa un aumento inicial de la densidad de flujo de permeado, al mismo tiempo que se produce un rápido ensuciamiento de la membrana, por lo que el flujo se ve reducido sustancialmente, razón por la cual se descarta trabajar a presiones mayores.

#### **14.6 RESULTADOS DE LA OBTENCIÓN DE PERMEADO**

Como se mencionó anteriormente, es necesario obtener un volumen de permeado suficiente para que la empresa lo reutilice en el proceso de descalcado.

El permeado se obtiene a partir de las condiciones óptimas de trabajo halladas en los ensayos anteriores. Es decir con la muestra SANOTAN con la membrana de 0,1  $\mu\text{m}$  a 1,5 bar de presión.

En la ilustración 73, se puede apreciar el cambio del agua residual, antes y después de la aplicación de la microfiltración.



**Ilustración 73. Muestra Sanotan antes y después del uso de membrana de microfiltración**

#### **14.7 RESULTADOS DE LA UTILIZACIÓN DEL PERMEADO EN EL PROCESO DESENCALADO**

Los momentos más importantes en la utilización del permeado por parte de la empresa en el proceso de desencalado, se recogen en las ilustraciones siguientes. En primer lugar en la ilustración 74, en la parte derecha, se observa la piel inicial que es de color verdoso debido a la sal que ha reaccionado con el sulfuro en la etapa de pelambre. En la parte izquierda, la piel blanca es la misma piel pero tras desencalar. Su aspecto es totalmente igual a una piel desencalada normal.



**Ilustración 74. Piel inicial y después del desencalado**

La prueba para comprobar que se ha descalcado es cortar la piel y añadir fenolftaleína, puesto que se pasa de un pH 12,5 a un pH de 7,6 aproximadamente. En la ilustración 75, se puede comprobar que la piel no descalcada tiene pH superior de ahí el color rosa (lado derecho) y la blanca está totalmente descalcada (lado izquierdo).



**Ilustración 75. Comprobación de piel descalcada**

Un acercamiento del corte de la piel en tripa sin descalcificar y a pH 12,5. La marca rosa es por la fenolftaleína (ilustración 76)



**Ilustración 76. Corte de la piel en tripa sin descalcificar.**

Un acercamiento del corte de la piel tras desencalar a pH 7,6. Ahora la marca es transparente, después de la adición de la fenolftaleína (ilustración 77).



**Ilustración 77. Corte de piel después de desencalar**

A continuación, las ilustraciones 78 a 80, nos ofrecen diferentes vistas de los tambores en los cuales se realizó el desencalado. El equipo completo donde se realizó el desencalado, consta de 5 pequeños tambores (STENI tannery plants and automation), cada uno de 5 litros de capacidad. En ellos se colocó 3 litros de agua de permeado para las muestras de piel de 20 x 20 cm. La velocidad de rotación fue de 22 rpm.



**Ilustración 78. Interior de uno de los tambores de descalcado**



**Ilustración 79. Proceso de descalcado con agua de permeado**



**Ilustración 80. Vista exterior de los tambores de desescalado**

## 15.CONCLUSIONES

En cuanto a la caracterización podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- El proceso de descalcado en la industria de curtidos, es un proceso que reviste gran importancia a nivel ambiental por el grado de contaminación de sus aguas residuales, lo cual es confirmado por la caracterización obtenida de las tres muestras suministradas por la empresa de curtidos, que presentan elevada carga de sólidos totales (17.868 – 29.000 mg/L), sólidos suspendidos (680 – 2.200 mg/L), conductividad (17,91 – 28,40 mS/cm) y demanda química de oxígeno (7.840 – 23.875 mg/L), así como altas concentraciones de nitrógeno total (1.270 – 1.671 mg/L).
- Estas aguas residuales tienen diferentes características según el descalcante utilizado, es decir existe una caracterización particular si el agente descalcante son sales amónicas CUELLOS, dióxido de carbono SANOTAN o el conjunto de ambas FOULARD.
- Todas las muestras de agua residual tienen valores altos de nitrógeno, incluso si no se utilizan sales amónicas, debido al nitrógeno aportado por las proteínas solubilizadas de la piel y al efecto de las enzimas añadidas en el rendido.
- A nivel general, los valores de sólidos totales, sólidos suspendidos, calcio y nitrógeno total, tienen menor valor cuando se utiliza dióxido de carbono como agente descalcante, confirmando lo sugerido por las mejores técnicas disponibles para la industria de curtidos, que consideran este proceso ambientalmente más favorable, sin embargo su debilidad es la elevada DQO, que no sería mayor problema porque es debido a sustancias fácilmente biodegradables, que pueden ser eliminadas en un proceso biológico convencional.
- Al realizar el estudio de tamaño de partículas mediante el uso de los filtros, se concluye que la muestra en la que sólo se usan sales amónicas es la que tiene mayor tamaño de partícula (entre 1,7 y 3 micras); las muestras SANOTAN y FOULARD, tienen sólidos de menor tamaño. En el caso de la muestra Foulard, en el filtro de 1,7

micras aún pasan algo más de la mitad de los sólidos en suspensión y más de un 30% en el caso de la muestra SANOTAN.

En la aplicación de las membranas para cada muestra de agua residual, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Para la muestra donde sólo se usan sales amónicas, los resultados de la caracterización de los permeados de las tres membranas ensayadas son muy similares y aunque se obtengan una ligera mejoría de calidad con la membrana de 10 kDa, se optaría en caso de reutilizarse el agua residual, por la de 150kDa o la de 0,1µm, que permitirían mayor flujo de permeado.
- Para la muestra FOULARD (combinación de sales amónicas y dióxido de carbono), se recomienda el uso de la membrana de 150 kDa, porque el permeado de esta membrana es de más calidad, así como la densidad de flujo de permeado.
- Para la muestra SANOTAN, la caracterización indica que el permeado con la membrana de 0,1 µm tiene incluso más calidad que el de las otras membranas. Ello puede ser debido a la interacción entre la membrana y el agua de alimentación. En principio, se prefieren membranas más abiertas, pues supone trabajar a menos presión.
- En términos generales, con la aplicación de membranas de ultra y micro-filtración se obtienen buenos resultados, pues se alcanza una disminución de la demanda química de oxígeno, entre 28% a 69%; pero en cuanto al nitrógeno total, en las muestras cuyo valor es superior a los 1.500 mg/L, es decir en la Cuellos y Foulard, no hay eliminación.
- Si comparamos la densidad de flujo de permeado para las distintas muestras, se aprecia, en general, una disminución de flujo de permeado, a medida que disminuye el

pH. Esto es debido a que las proteínas presentes en el agua residual, conforme se acercan más a su punto isoeléctrico, ensucian más rápidamente la membrana, al depositarse en su superficie. Por eso SANOTAN al tener el pH más bajo, está más próximo al punto isoeléctrico de las proteínas, por lo que su flujo es menor.

- La membrana de 150 kDa, presenta una mayor pérdida de permeabilidad comparada con las otras membranas, porque está fabricada para funcionar en un MBR (Biorreactor de membrana). Por tanto, es una membrana fabricada para trabajar a presiones transmembranales muy bajas (0,1 - 0,4 bar). Por consiguiente a la presión de 0,3 bar, el ensuciamiento provocado es mayor (a mayor presión, mayor flux, pero también mayor ensuciamiento ya que se trabaja muy cerca o por encima del flux crítico, que es el flux a partir del cual se manifiesta un ensuciamiento evidente de la membrana).
- En cuanto al análisis de ensuciamiento de las membranas, podemos concluir que la resistencia generada por la torta de sólidos sobre la superficie de la membrana es mayor que la resistencia intrínseca de la membrana y la resistencia por ensuciamiento interno de los poros, en todos los casos, es decir es mayor el ensuciamiento reversible. De igual manera podemos afirmar, que la membrana de 0,1µm tiene mayor resistencia intrínseca que la membrana de 150kDa.

Con referencia a las opciones de pre-tratamiento podemos concluir que:

- Los ensayos de pre-tratamiento mediante tests de jarra y precipitación selectiva de proteínas, ofrecieron resultados diferentes para las distintas muestras de SANOTAN, lo que unido a los escasos rendimientos de eliminación de sólidos suspendidos, DQO y nitrógeno total en el caso más favorable, conlleva a que no se opte por estos métodos de pre-tratamiento.
- El análisis de distribución de tamaño de partículas de la muestra SANOTAN, arrojó como resultado que el tamaño de partículas es muy pequeño, teniendo el 90% un

tamaño menor o igual a  $1,195\mu\text{m}$ . Por tal razón los sólidos no sedimentan y la pre-filtración con filtros más abiertos antes de utilizar la microfiltración también es descartada.

Con respecto a la reutilización del permeado en el proceso de descalcado:

- En la determinación de la membrana más adecuada para la muestra SANOTAN, los ensayos preliminares mostraron que con la membrana de  $0,1\ \mu\text{m}$ , se obtenía el permeado de mejor calidad. Y en el estudio de la presión óptima, se comprueba que la presión óptima de trabajo es  $1,5\ \text{bar}$ , por obtenerse mejor calidad y mayor flujo de permeado. Al aplicar mayor presión, acelera el proceso de ensuciamiento por lo cual el flujo desciende rápidamente.
- El hecho que la muestra SANOTAN con la membrana de  $0,1\ \mu\text{m}$ , tenga mayor valor de la resistencia generada por la torta de sólidos ( $R_c$ ), no supone problema alguno, porque es un ensuciamiento reversible, generado por los sólidos que forman la torta en la superficie de la membrana, que pueden ser retirados con mayor facilidad que si se alojasen en el interior de los poros.
- Con la reutilización del agua de permeado no hubo alteraciones en la calidad final del producto, es decir cumple con los requerimientos técnicos y se comprueba por el aspecto de la piel y por la prueba de fenolftaleína. Esta reutilización ofrece ventajas ambientales y económicas, por la reducción de las descargas de nitrógeno, sales y DQO, así como el ahorro del agua, elemento indispensable en el proceso.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- AZDET AZDET JOSE MARIA, BALLESTER BONET J, BUDO SOLER J, BUNYOL NAVARRO X, CLOTA FONTT P, GASSO SOUBEYRE R, GILIS BAS X, GRATACOS MASANELLA E, ESCUDERO L, ROMERA PEREZ E, SERRA CERCOS E, SOLER SOLE J. Química técnica de tenería. Editorial Igualada 1985. Impresión: Romanya/Valls, Verdaguer, 1 – Capellades (Barcelona).
- BAE TAE-HYUN, TAK TAE-MOON. Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. *Journal of Membrane Science* 264 (2005) 151–160.
- CASSANO A, MOLINARI, ROMANO M, DRIOLI E. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes a review. *Journal of Membrane Science* 181 (2001) 111–126.
- COLAK S and KILIC E. Deliming with weak acids: effects on leather quality and effluent. *Journal of the society of leather technologists and chemists*, vol 92, p.120. 2007.
- CONFEDERACIÓN ESPAÑOLA DE CURTIDORES CEC-FECUR. [www.leather-spain.com](http://www.leather-spain.com)
- DAS CHANDAN, DASGUPTA SUNANDU AND SIRSHENDU DE. Treatment of Deliming-bating Effluent from Tannery using Membrane Separation Processes. *Journal of environmental protection science* (2008), Vol. 2, pp. 11 – 24. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur, Kharagpur - 721302, India.
- EUROPEAN COMMISSION. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on best available techniques for the tanning of hides and skins. February 2003.
- GALIANA ALEIXANDRE M, MENDOZA ROCA J A, BES PIÁ A, Reducing sulfates concentration in the tannery effluent by applying pollution prevention techniques and nanofiltration. *Journal of Cleaner Production* 19 (2011) pag 91 – 98.
- GUIZARD CHIRSTIAN. Clasificación de las membranas y los procesos que las utilizan. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Mérida Venezuela, 1999.

- GUTIERRES M, PASSOS J, AQUIM P, SEVERO S, TRIERWEILER J O. Reduction of water demand and treatment cost in tanneries through reuse technique. JALCA, Vol 103, 2008.
- HERNÁNDEZ, TEJERINA F, ARRIBAS J, MARTÍNEZ L Y MARTÍNEZ F. Micro-filtración, Ultrafiltración y ósmosis inversa. Serie Procesos de transporte y separación en membranas. Universidad de Murcia. Secretariado de Publicaciones e Intercambio Científico. 1990. Imprime: Lerko Print S.A. Madrid.
- HU JING, XIAO ZUOBING, ZHOU RUJUN, DENG WEIJUN, WANG MINGXI, SHUANGSHUANG. Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model. Journal of Cleaner Production 19 (2011) 221 - 228.
- KLAASE MICHAEL J. CO<sub>2</sub> Deliming, JALCA, vol 85, 1990, pag 331 – 441.
- KOLOMAZNIK K, BLAHA A, and DEORLE T. Faculty of Technology ZLIN, CZECH REPUBLIC and BAILEY, D. G., ANO TAYLOR M. Non-ammonia deliming of cattle hides with magnesium lactate. JALCA, VOL. 91, 1996. Pa 19118.
- LI JIANXIN, SANDERSON R, CHAI G, HALLBAUER D. Development of an ultrasonic technique for in situ investigating the properties of deposited protein during crossflow ultrafiltration. Journal of Colloid and Interface science 284 (2005). Pag 228 - 238.
- MADHUSUDHANA RAO, RAVI KUMAR K, GUETTA. Cleaner Production Cell, A.P. Pollution Control Board, Cleaner production concepts and methodologies for tanneries. Publication 124 april, 2005.
- MENDOZA ROCA JOSE ANTONIO. Aplicación de la ultrafiltración al tratamiento de las aguas residuales de apelmbrado en una industria de curtidos. Análisis y selección del protocolo de limpieza de las membranas. Tesis doctoral. Valencia, 2000.
- MENDOZA ROCA JA, GALIANA ALEIXANDRE MV, LORA GARCÍA J, BES PIÁ B. Purification of tannery effluents by ultrafiltration in view of permeate reuse. Separation and purification technology 70 (2010) pag. 296 – 301.
- MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE. Dirección general de calidad y evaluación ambiental. Guía de las mejores técnicas disponibles en España del sector de curtidos. Edita: Centro de Publicaciones Secretaría General Técnica Ministerio de Medio Ambiente. 2003.

- NIG WANG YI, CHIYANG Y TANG. Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis and ultrafiltration membranes – the role of hydrodynamic conditions, solution chemistry and membranes properties, and membrane properties. *Journal of Membrane Science* 375 (2011). Pag 275 -282.
- YANSEN LIU, CHEN YI, HAOJUN FAN, ZHOU HU, ZHAOYANG LUO and SHI BI. Enviroment-friendly lime free limig. *Journal of the society of leather technologists and chemist*, vol 93, p.56. Oct 2008
- ZENGIN G, ÖLMEZ T, DOGRUEL S, KABDASLI I AND TÜNAY O. Assessment of source-based nitrogen removal alternatives in leather tanning industry wastewater *Water Science and Technology* Vol 45 No 12 pp 205–215 © IWA Publishing 2002.