



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

Agradecimientos

A mis tutoras Amparo Bes Piá y M^aVicenta Galiana Aleixandre por ofrecerme todo su apoyo durante la realización del Trabajo Final de Grado y entregarme todo el tiempo del mundo para sentirme seguro cada paso que daba. Muchas Gracias a las dos.

A mi cotutor del TFG, José Antonio Mendoza Roca por dirigirme y poner en disposición toda su sabiduría a mi servicio.

A mi familia, porque sin ellos llevar a cabo este reto hubiera sido imposible. Especialmente, a mis padres, hermana, mi primo Borja y a mi prima Ángela por que han intentado ayudarme y han sido críticos para que el resultado fuera el esperado.

A mis profesores de la carrera, ya que al realizar este proyecto me he dado cuenta de lo importante que ha sido asistir y aprender de sus clases.

A los compañeros del laboratorio, ya que desde el primer día toda duda que me surgiera era resuelta por ellos, dándome su ayuda sin nada a cambio.

A mis amigos, porque han entendido que no pasara tiempo con ellos por tener que elaborar este trabajo y por su apoyo incondicional.

DOCUMENTO I

MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

BREVE RESUMEN DE LA MEMORIA.....	6
1.- JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO	10
1.1.- JUSTIFICACIÓN ACADÉMICA	10
1.2.- JUSTIFICACIÓN TECNOLÓGICA.....	10
2.- OBJETIVO DEL PROYECTO	11
3.- ANTECEDENTES	12
4.- PROCESO EN LA INDUSTRIA DEL CURTIDO	17
4.1.- ACONDICIONAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE LA PIEL.....	17
4.2.- TRABAJOS DE RIBERA.....	18
4.2.1-Pre-remojo y remojo.....	18
4.2.2.-Apelambrado y calero.....	18
4.2.3.-Recortado y descarnado	18
4.2.4.-Dividido	19
4.3.- PROCESO DE CURTICIÓN.....	19
4.3.1-Desencalado.....	19
4.3.2.-Rendido	19
4.3.3.-Piquelado	20
4.3.4.-Curtición.....	20
4.4.- NEUTRALIZACIÓN, RECURTICIÓN, TINTURA Y ENGRASE	20
4.4.1.-Neutralización	20
4.4.2.-Recurtición	21
4.4.3.-Tintura.....	21
4.4.4.-Engrase.....	21
5.-CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE TENERÍA.....	24
6.- TRATAMIENTO CONVENCIONAL DE LAS AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA DEL CURTIDO	26
6.1.- PRETRATAMIENTO	26
6.1.1.- Tamizado	26
6.1.2.- Desulfuración	26
6.1.3.- Homogenización.....	27
6.2.- TRATAMIENTO QUÍMICO	27
6.3.- TRATAMIENTO DE FANGOS	28

7.- TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE LAS AGUAS RESIDUALES	28
7.1 COAGULACIÓN- FOCULACIÓN.....	28
7.2 MODIFICACIÓN DE pH Y PRECIPITACIÓN	29
8.- PROCESOS DE MEMBRANAS	29
8.1 DEFINICIÓN DE MEMBRANA	29
8.2 PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS QUE DEFINEN EL COMPORTAMIENTO DE LAS MEMBRANAS.....	30
8.3 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA	31
8.4 VENTAJAS E INCONVENIENTES PROCESOS DE MEMBRANAS	32
8.5 APLICACIÓN DE MEMBRANAS A LAS AGUAS RESIDUALES DE TENERIA.....	32
9.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	34
9.1 MÉTODOS DE ANÁLISIS Y MEDIDA.....	34
9.2 ENSAYO DE PRECIPITACIÓN	48
9.3 ENSAYO “JAR-TEST”	49
9.4 ENSAYOS CON MEMBRANAS	54
9.4.1 PERMEABILIDAD DE LA MEMBRANA DE ULTRAFILTRACIÓN	59
9.4.2 ENSAYO DE ULTRAFILTRACIÓN CON AGUA RESIDUAL.....	59
9.4.3 ENSAYO DE NANOFILTRACIÓN	60
10.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
10.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL.....	63
10.2 ENSAYO COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN (“JAR-TESTS”)	64
10.3 ENSAYO MODIFICACIÓN pH Y PRECIPITACIÓN	67
10.4 CARACTERIZACIÓN PREVIA AL ENSAYO DE ULTRAFILTRACIÓN	72
10.5 ULTRAFILTRACIÓN.....	76
10.5.1 CÁLCULO DE LA PERMEABILIDAD DE L MEMBRANA.....	76
10.5.2 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA ALIMENTO	79
10.5.3 EVOLUCIÓN DEL FLUJO DE PERMEADO CON EL TIEMPO.....	79
10.5.4 CARACTERIZACIÓN DEL PERMEADO	83
10.6 NANOFILTRACIÓN	83
Por otro lado, los datos del agua utilizada en remojo de nuevo, en principio serían:	84
11.- DESCRIPCIÓN DE LA SOLUCIÓN ADOPTADA	85
12.- DISEÑO DE LA INSTALACIÓN	86
12.1 DEPÓSITO DE ALMACENAMIENTO (D1)	86
12.2 DEPÓSITO MODIFICACIÓN A pH=5 (D2).....	87

12.3 DEPÓSITO HCl (D3)	87
12.4 TANQUE DE SEDIMENTACIÓN (T1)	88
12.5 DEPOSITO MODIFICACIÓN pH=10 (D4)	88
12.6 DEPÓSITO NaOH (D5)	89
12.7 TANQUE DE SEDIMENTACIÓN (T2)	90
12.8 ETAPA DE ULTRAFILTRACIÓN	91
12.9 NANOFILTRACIÓN	92
13. CONCLUSIONES	95
14. BIBIOGRAFÍA.....	96

RESUMEN

El presente Trabajo Final de Grado se realiza con el objetivo de diseñar una instalación para el tratamiento del agua residual procedente de la industria del curtido, en concreto de la etapa de remojo y así favorecer su reutilización en la misma etapa. A partir de la caracterización en el laboratorio de esta agua residual, se sometió a tratamientos físico-químicos tales como adición de coagulante y floculante, y precipitación mediante la modificación del pH. A continuación, el agua fue tratada mediante procesos de membranas, en concreto la ultrafiltración y la nanofiltración. Mediante la reutilización del agua residual tratada se consigue reducir el consumo de agua en la etapa de remojo en un 50%.

Palabras clave: industria curtidos, tratamiento físico-químico, ultrafiltración, nanofiltración.

RESUM

El present Treball Final de Grau es realitza amb l'objectiu de dissenyar una instal·lació per al tractament de l'aigua residual procedent de la indústria de l'adobat, en concret de l'etapa de remull i així afavorir la seva reutilització en la mateixa etapa. A partir de la caracterització en el laboratori d'aquesta aigua residual, es va sotmetre a tractaments físic-químics tals com l'addició de coagulants i floculant, i precipitació mitjançant la modificació del pH. A continuació, l'aigua va ser tractada mitjançant processos de membranes, en concret la ultrafiltració i la nanofiltració. Mitjançant la reutilització de l'aigua residual tractada s'aconsegueix reduir el consum d'aigua en l'etapa de remull en un 50%.

Paraules clau: indústria d'adobats, tractament físic-químic, ultrafiltració, nanofiltració

ABSTRACT

This Final Project is carried out with the aim of designing a facility for the treatment of waste water from the tanning industry, in particular the soaking step and thus promote its reuse in the same stage. From the characterization in the laboratory of this wastewater, it was subjected to physical and chemical treatments such as addition of coagulant and flocculant, and precipitation by changing the pH. Next the water was treated by membrane processes, in particular nanofiltration and ultrafiltration. By reusing the treated wastewater is able to reduce water consumption in soaking step a 50%.

Key words: tanning industry, physic-chemical treatment, ultrafiltration, nanofiltration

1.- JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

1.1.- JUSTIFICACIÓN ACADÉMICA

La elaboración de este trabajo de fin de grado debe realizarse como paso previo a la obtención del título de Grado en Ingeniería Química.

Para la realización del mismo ha sido necesario el uso de las herramientas, nociones y conocimiento, adquiridos en los estudios de este grado. Además, la ejecución de este proyecto tiene aspectos muy enriquecedores ya que conlleva mantener contacto con el ámbito industrial y su consecuente problemática medioambiental, así como de otros elementos tales como el uso de material bibliográfico, la búsqueda de bases de datos y vía Internet, la toma de decisiones propias, el contacto con la investigación, etc. y complementando la formación del estudiante en diversas competencias transversales necesarias para el mundo laboral.

1.2.- JUSTIFICACIÓN TECNOLÓGICA

El presente Trabajo Final de Grado surge por la problemática existente entre el aspecto medioambiental y la industria del curtido, debido a las producciones de efluentes contaminados que genera esta industria.

El impacto ambiental de la industria del curtido es generalmente significativo con salidas de residuos con altas concentraciones en compuestos orgánicos, sales y metales pesados. Es por ello que con el fin de encauzar la industria del curtido hacia un mayor respeto medioambiental, se han creado varios métodos, reduciendo de esta forma el mencionado impacto ambiental.

Por todo ello, se parte en este trabajo final de grado, del diseño de una instalación cuyo objetivo es el tratar el agua residual procedente de la etapa de remojo generada en una industria de curtidos a partir del tratamiento físico-químico y el sucesivo proceso por membranas. Destacar que dicha agua, procedente de la etapa de remojo produce volúmenes muy importantes y la tecnología y tiempo aplicado para el tratamiento de esta agua residual no ha sido el suficiente, por lo que es necesario seguir investigando.

Aunque en la actualidad, la industria de curtidos se encuentra preparada para superar los retos futuros, en restricciones medio ambientales, conviene seguir evolucionando ya que las nuevas normativas ambientales cada vez serán más con el fin de lograr un buen funcionamiento de la Tierra. Diariamente se legislan valores límite de vertidos de diversos componentes difíciles de cumplir sin tratamientos avanzados.

En lo que respecta a la etapa de remojo hasta el momento no existen muchos estudios de la aplicación de membranas en sus aguas residuales. Por lo que este Trabajo Final de Grado puede llegar a ser de gran ayuda para valorar la eficiencia del proceso de membranas en la etapa de remojo.

Por lo que se llega a la conclusión de que es muy conveniente trabajar en el desarrollo y su posterior aplicación de medidas reductoras de la contaminación producida por la industria del curtido, con la finalidad de llevar un crecimiento sostenible.

2.- OBJETIVO DEL PROYECTO

El principal objetivo del presente TFG es diseñar una instalación para el tratamiento del agua residual generada en la etapa de remojo. La etapa de remojo es la primera operación en el proceso de fabricación y tiene como objetivo tratar con agua las pieles para limpiarlas de las materias extrañas y recuperar el estado de hidratación original de estas. Destacar que el agua residual procedente de la misma, produce volúmenes muy importantes y se caracteriza por su elevada salinidad, además de la presencia en esta de proteínas solubles, tensioactivos y cloruro sódico. Para ello se propone aplicar un tratamiento físico-químico seguido de dos procesos de membranas en serie; ultrafiltración y nanofiltración.

A partir de este tratamiento se pretende obtener un efluente que pueda reutilizarse en la etapa de remojo debido al elevado contenido salino que aún tendría. Además, esto permitiría ahorrar agua en el proceso global de curtidos y reducir el volumen final de vertido.

Para conseguir el objetivo general se plantean los siguientes objetivos parciales:

- **Caracterización del agua residual generada en la etapa de remojo.** Para ello se procederá a una identificación de cada una de las etapas del proceso de tenería y posteriormente se centrará en la etapa de ribera la cual incluye las actividades de remojo.
- **Reducción en el grado de contaminación del agua de remojo.** Mediante la aplicación de un proceso físico-químico probando diferentes reactivos químicos en concentraciones variables.
- **Aplicar procesos de membranas al efluente del tratamiento físico-químico.** Para ello, se realizarán ensayos de ultrafiltración y nanofiltración probando diferentes membranas y condiciones de operación.
- **Análisis y valoración de los parámetros obtenidos.** Aplicando las medidas anteriormente citadas.
- **Diseño de la instalación para el tratamiento del agua de remojo.** A partir de los resultados obtenidos en el laboratorio.
- **Realización de un estudio económico para la solución adoptada.**

3.- ANTECEDENTES

El curtido del cuero está considerado como una de las actividades humanas con mayor antigüedad. En sus orígenes, las pieles que eran conseguidas a partir de la caza y del ganado. Eran susceptibles de ser utilizadas como la ropa o como material para la tiendas de campaña, pero sin embargo surgía el inconveniente que con el calor se pudrían y a bajas temperaturas se endurecían. Es por ello que se cree que estos inconvenientes fueron los que dieron pie a intentar convertir la piel en más flexible y resistente, mediante la actividad curtidora.

Este método anteriormente citado, con el paso del tiempo, se fue convirtiendo en una actividad más eficiente y refinada, posibilitando el empleo de las pieles tanto en tiempos pasados como en la actualidad. Que el uso de estas técnicas fue empleado de manera generalizada es atestiguado por diversos documentos escritos.

Algunos ejemplos del uso de la piel en la antigüedad son los siguientes: En Mesopotamia entre el quinto y el tercer milenio antes de Cristo, los sumerios utilizaron las pieles para la fabricación de vestidos, por otro lado, los sirios utilizaron cueros con la finalidad de fabricar calzados, también los egipcios consiguieron una destreza en el tratamiento del cuero que se reflejaba en la fabricación de ropa, armas, herramientas o simplemente para el ornamento [1].

Remarcar que esta actividad curtidora ha evolucionado paralelamente con el desarrollo científico y tecnológico de la especie humana. A medida que la industria entra en el siglo XXI, se reconoce como un importante sector de gran trascendencia económica a escala internacional [2].

El proceso de curtición tiene como objetivo dotar a la piel de una mayor resistencia y flexibilidad. Sin embargo también se encuentran grandes inconvenientes tales como los olores producidos, la contaminación de las aguas y los residuos que genera.

Relacionado con lo anteriormente comentado, se produce un cambio fundamental a medida que el siglo pasado llega a su fin, ya que la promulgación de la legislación ambiental en los países de Europa se había vuelto más estricta, hándicap importante en el proceso de curtición debido a la generación de contaminación que ello conlleva.

Asimismo, la aprobación de una legislación en materia medioambiental cada vez más restrictiva hizo que la industria en general y, en concreto, para este sector se realizaran grandes inversiones para cumplir con la normativa. Como consecuencia, actualmente se emplean tratamientos más limpios, con menor coste energético, menor consumo de agua así como productos químicos.

Por lo que respecta al tema económico, la piel es un material imprescindible, ya que es capaz de generar mucho dinero y muchos puestos de trabajo debido a su uso en los sectores de mobiliario, moda y automotriz, entre otros. Este material, tiene gran trascendencia a nivel internacional como queda acreditado por los sectores en los que se utiliza como anteriormente se ha mencionado [3].

Para ser más concretos además de la industria del curtido, las dos principales industrias donde es llevada la piel para su transformación es el sector de calzado y marroquinería. En la Tabla 3.1. se muestra el reparto de los diferentes sectores a nivel de empresas, empleados, facturación y exportaciones:

Tabla 3.1. Industria de la piel en 2011 a nivel Europeo [4].

Sector	Empresas	Empleados	Facturación (000 000 €)	Extra -UE Exportaciones (000 000 €)
Curtidos	1.783	34.504	7.750	2.307
Calzado	11.692	274.296	13.905	4.700
Marroquinería	10.71	83.464	9.541	4.066
Total	24.185	392.264	31.196	11.073

Como se deduce de la Tabla 3.1., existe un total de 24.000 empresas y 400.000 trabajadores de en toda la Unión Europea. Por lo que respecta al volumen anual de negocios se encuentra en 31.000 millones, de los cuales el 3,8% en el mercado doméstico del productor, el 60,7% en el resto del mercado de la Unión Europea, y el 35,5% en mercados extracomunitarios [4]. Tener presente que la Unión Europea, es el mercado más importante para la piel Europea, aunque también tiene gran relevancia el mercado extracomunitario. En concreto en la industria europea del curtido en el año 2011 se observa un número de empresas aproximadamente de 1.800 y por lo que respecta a los trabajadores en 34.500 trabajadores.

La evolución en el número de empresas y trabajadores, además de valores de producción y ventas, se puede observar en la Figura 3.1:

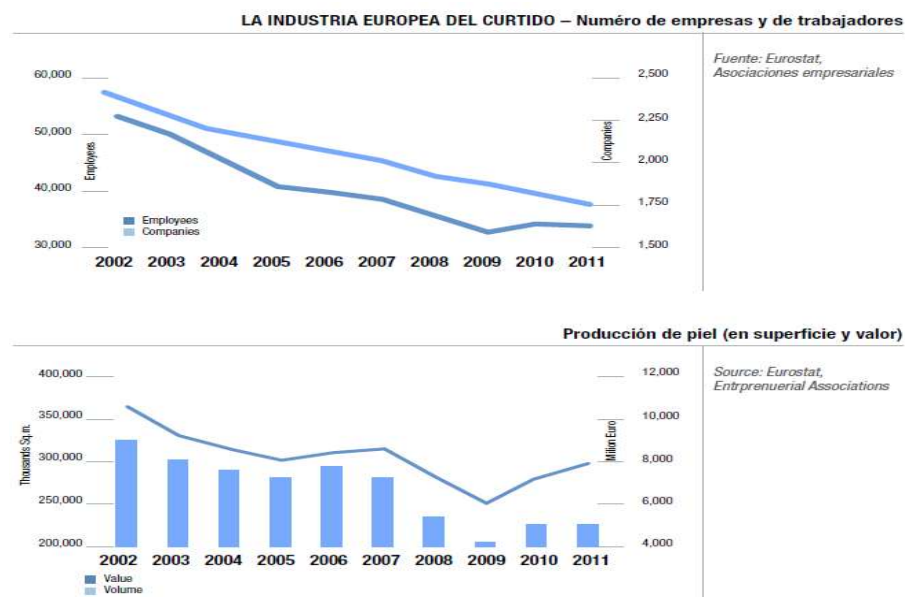


Figura 3.1. Evolución de distintos parámetros en la industria Europea del curtido [4].

Como se extrae de la parte superior de la Figura 3.1., se produce una disminución en el número de empresas y como consecuencia en el número de empleados, esta disminución es un 25 % en caso de las empresas y un 36% en el número de trabajadores.

Por lo que respecta a la producción y ventas en el año 2011 la facturación fue de 7.750 millones de euros. Como se observa en la parte inferior de la Figura 3.1, después de conseguir el punto máximo de ventas y producción a nivel histórico en el año 2001, se produce posteriormente una disminución considerable.

Una de las claves de las tenerías europeas es la unión existente en el proceso de producción entre tradición e innovación. Mantienen procesos artesanales en la elaboración de su producto como medio para garantizar un cierto grado de calidad, sin olvidar introducir avances tecnológicos que les permitan encontrarse en la vanguardia de la innovación.

Cabe comentar que el nacimiento de economías emergentes crea una gran competencia para las empresas pertenecientes a la Unión Europea, debido a la poca exigencia en las normas ambientales y sociales. Esto origina una situación de peligro para empresas Europeas, entre las cuales se encuentran las empresas de curtidos. Esta causa puede ser una de las claves de la disminución en el volumen de producción y ventas tal y como refleja la Tabla 3.1.

Por lo que respecta al entorno socioeconómico en España, el sector está formado por 99 empresas de las cuales casi la mitad de ellas tienen su sede en Cataluña, y aproximadamente 2.219 trabajadores tal y como muestra la Tabla 3.2.:

Tabla 3.2. Clasificación de la industria del curtido según el tamaño de empresa en 2015 [5].

Nº de trabajadores	Nº de empresas
1-10 trabajadores	42
11-20 trabajadores	21
21-50 trabajadores	18
51-100 trabajadores	12
mayor de 100 trabajadores	6
TOTAL	99

Tabla 3.3. Distribución de la industria del curtido por Comunidades Autónomas [6].

	Nº de empresas 2014	Nº de trabajadores 2014	Nº de empresas 2015	Nº de trabajadores 2015
CATALUÑA	50	1.065	49	1.035
VALENCIA	28	537	27	522
MURCIA	10	249	10	239
MADRID	----	----	6	217
OTRAS	13	434	7	206
TOTAL	101	2.285	99	2.219

De la tabla se pueden extraer conclusiones tales como que la mayor concentración empresarial se centra en Cataluña, Comunidad Valenciana y Murcia y que en el periodo anual comprendido entre el 2014 y el 2015 se ve una mínima disminución del volumen del tejido empresarial así como del empleo en este sector.

La producción del mencionado sector, alcanza un valor de 696 millones de euros en el año 2015, dato que se puede observar en la Tabla 3.4.:

Tabla 3.4. Producción de la industria Española del curtido (miles m² excepto suela, en Tn) [5].

	2011	2012	2013	2014	2015
Suela	28.970	28.101	28.101	28.185	26.775
Vacuno	459.736	460.656	460.656	481.846	457.754
Ovino sin lana	69.166	72.900	78.000	67.860	63.789
Caprino	36.000	37.800	34.020	27.896	32.000
Otros	56.000	60.000	63.000	63.945	60.747
DoubleFace	65.000	67.000	62.868	58.467	55.544
TOTAL	714.872	726.457	726.645	728.199	696.609

Por lo que respecta a las exportaciones en la industria del curtido, las mismas, son realizadas a una gran variedad de países, debido a su prestigio a nivel internacional. En la Tabla 3.5., se puede ver el valor de dichas exportaciones:

Tabla 3.5. Evolución de los principales países de destino de las exportaciones Españolas de curtido acabado (mil. €) [5].

	2011	2012	2013	2014	2015
Italia	63.694	75.522	72.162	86.653	90.580
Portugal	39.401	47.872	61.720	59.233	59.773
Francia	46.590	51.692	54.345	58.198	48.328
Marruecos	33.071	25.850	27.736	29.473	30.100
China	36.782	35.676	33.052	25.179	23.813
Hong Kong	54.242	41.942	30.555	20.448	13.985
Alemania	7.654	7.118	8.001	12.218	9.576
Reino Unido	8.789	9.479	9.280	10.688	9.436
Corea del Sur	6.764	8.191	9.982	13.714	9.186
Turquía	14.511	17.847	17.722	9.404	7.101
U.S.A	4.360	5.739	4.537	5.228	6.242
U.S.A	4.360	5.739	4.537	5.228	6.242
U.S.A	4.360	5.739	4.537	5.228	6.242
Total	315.858	326.928	329.092	330.436	308.120

Dentro del balance realizado actualmente, España continúa en 2016 la dinámica negativa que tuvo su origen en 2015, importando más piel y cuero de la que exporta. En la tabla anterior se puede observar que el cómputo total de exportación en 2015 es más bajo que en años anteriores. Cabe decir que en 2016 sigue disminuyendo el número de exportaciones respecto 2015, en el que la producción al exterior de pieles en bruto ha bajado un 20,7 % y las del cuero acabado un 2,4 % [6].

Es vital para la evolución de la producción la disponibilidad de la materia prima [2]. En el sector Español existe una gran dependencia por las pieles bovinas tal y como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 3.6. Evolución de la producción (en miles de euros) [6].

TIPO DE CURTIDO	2014	2013	% 14/13
Suela y artículos con curtición vegetal	28.185	28.101	0,30%
Bovino	481.846	460.656	4,60%
Ovino	67.860	78.000	-13,00%
Doble faz	58.467	62.868	-7,00%
Caprino	27.896	34.020	-18,00%
Otros	63.945	63.000	1,50%
TOTAL MILES EUROS	728.199	726.645	0,20%

Como se muestra en la Tabla 3.6., gratamente la producción de curtido bovino aumentó en 2014 un 4,6 % respecto 2013, a diferencia de la disminución en las pieles ovinas, doble faz y caprinas [6].

A la vista de los datos facilitados se puede comprobar que el sector del curtido se ha reducido y se ha trasladado a países donde la legislación medioambiental es menos restrictiva (India, Vietnam,...). Aquellas empresas que quedan son las que más comprometidas están con el medio ambiente y las que se dedican a la media-alta calidad de cuero. Por ello deben continuar investigando para mejorar cada día y lograr de esta forma ser más competitivos.

4.- PROCESO EN LA INDUSTRIA DEL CURTIDO

Antes de presentar y desarrollar el proceso en la industria del curtido, es imprescindible conocer la materia prima que se trata, la piel. La piel es la capa externa del cuerpo de los animales, y está compuesta de tres partes principales: epidermis, dermis y tejido subcutáneo.

- **La epidermis**, la capa más superficial de la piel, se elimina en el proceso de apelmbrado con el objetivo de eliminar las partes de la piel no aprovechables para el proceso de curtición.
- Por otro lado se tiene **la dermis**, que se sitúa por debajo de la epidermis. Esta es la parte de la piel que interesa para la fabricación del cuero, siendo la que posee mayor espesor de las tres capas en las que se divide la piel.
- Por último, se encuentra el **tejido subcutáneo** que es la capa más interna. Esta parte de la piel es eliminada en los trabajos de ribera, concretamente en el proceso de descarnado.

Una vez se ha explicado las capas que constituyen la piel, se debe de explicar el proceso global desde la obtención de la piel hasta la obtención del producto final.

4.1.- ACONDICIONAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE LA PIEL

En primer lugar, se somete la piel a un proceso de conservación tras el desuello con el fin de evitar su putrefacción. Remarcar que esta actividad no tiene lugar en la tenería sino en el matadero.

Según el sistema de conservación elegido se pueden obtener las siguientes pieles:

- **Pieles saladas:** Para su conservación se añade aproximadamente el 30% de sal sobre el peso de la piel.
- **Pieles secas:** Como su propio nombre indica se lleva un proceso de secado, en el que la piel se expone al sol, o también otro modo es someterla a una corriente de aire seco.
- **Pieles frescas:** Este sistema de conservación trata de refrigerar en cámaras frigoríficas las pieles a una temperatura de 4°C. Esta forma de proceder tiene significativas ventajas medioambientales comparadas con la utilización de la sal, pero el periodo de conservación es inferior, teniendo un margen solo de varios días para mantener unas características aceptables.

En la actualidad el proceso de conservación más utilizado, es a partir de la introducción de sal.

4.2.- TRABAJOS DE RIBERA

Esta etapa del proceso de la industria del curtido es conocida por ser la que necesita mayor cantidad de agua. Dentro de la misma se pueden distinguir las siguientes operaciones:

4.2.1-Pre-remojo y remojo

Esta etapa del proceso de fabricación del curtido se puede considerar la primera. La finalidad de esta operación es eliminar de las pieles toda la suciedad y sal que contengan, además de devolverlas al estado de hidratación que les caracterizaba cuando se trataba de pieles frescas, previas a su conservación.

Dicha etapa debe de realizarse en el menor tiempo posible ya que se interrumpe el proceso de conservación al eliminarse la sal. La correcta elaboración de esta actividad es imprescindible para el buen funcionamiento de los sucesivos procesos.

Finalmente remarcar que la finalidad de este trabajo final de grado es tratar el agua residual que tiene su origen en esta operación, por lo que posteriormente se explicará de forma más amplia este proceso.

4.2.2.-Apelambrado y calero

Dentro de esta operación se pueden encontrar dos objetivos a realizar: El primero, la eliminación de la epidermis y el pelo, y por otro lado producir un aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno con el objetivo de acondicionarla adecuadamente para el proceso de curtición. Para conseguir este objetivo el método empleado para el aflojamiento del pelo es el uso de sulfuros y cal.

Por lo que respecta al agua residual desprendida en este proceso es la que más grado de contaminación contiene en una tenería, caracterizándose por contener una elevada cantidad de proteínas, sulfuros y cal.

4.2.3.-Recortado y descarnado

El objetivo de esta operación es suprimir a partir de cortes, las partes que no son interesantes para curtir para, posteriormente, introducir las pieles ya depiladas en la máquina de descarnar donde se les arranca el tejido subcutáneo y adiposo. Con lo que finalmente se obtiene un subproducto denominado sebo.

4.2.4.-Dividido

La finalidad de esta operación es la separación mecánica de la piel en dos partes. Por un lado la que se utilizará para la fabricación de cueros (flor) y por otro lado la que obtiene el nombre de serraje. Esta última puede ser curtida en la misma fábrica o en el exterior, o en cambio ser empleada en otros usos.

4.3.- PROCESO DE CURTICIÓN

Para iniciar las actividades que intervienen en el proceso de curtición, se introducen en bombos la parte flor de la piel obtenida anteriormente en el proceso de dividido y el serraje apto para curtir en la propia tenería.

4.3.1-Desencalado

Partiendo de la adición de cal que ha tenido lugar en el proceso de apelmbrado, en el proceso de desencalado la finalidad es eliminar esa cal y otros productos alcalinos que se encuentran en las pieles, con el objetivo de lograr el deshinchamiento de estas.

Tradicionalmente se han utilizado siempre ácidos o bien sales amónicas como agentes desencalantes. Estos agentes originan productos solubles en agua al combinarse con los otros añadidos en el proceso de apelmbrado, consiguiendo de esta forma la eliminación de esos productos añadidos por simple lavado.

Existe la opción de sustituir la adición de sales amónicas exclusivamente con el uso de anhídrido carbónico burbujeado en el baño. Desde un punto de vista medioambiental esta operación es favorable ya que se elimina el uso de sales amónicas, pero por el contrario presenta desventajas debido a que se produciría un aumento en el periodo de desencalado, obligando a añadir ácidos débiles para la disminución de estos tiempos.

4.3.2.-Rendido

La finalidad de este proceso es, mediante enzimas proteolíticas, un aflojamiento y ligera peptización de la estructura del colágeno, y consecuentemente un lavado de desechos de epidermis, pelo y grasas originada en actividades anteriores.

4.3.3.-Piquelado

El objetivo de esta operación es acidificar las pieles, como paso previo a la curtición. Con esta acidificación se consigue facilitar que el curtiente penetre en la piel, por lo que se comprueba la importancia del piquelado para su posterior curtición.

Las aguas residuales que se originan se caracterizan por un elevado contenido en sales y elevada acidez.

4.3.4.-Curtición

Para otorgar a la piel las características esperadas para su aplicación comercial, se lleva el procedimiento de curtición en el que se convierte la piel en cuero.

Se dispone de diferentes curtientes para llevar este proceso ya que hay gran variedad de tipos de cueros que se pueden obtener. Se pueden encontrar distintos procesos de curtición en función del curtiente empleado, como: sintéticos, sulfato de cromo, aldehído y curtientes vegetales.

Una vez dentro de la transformación que produce este proceso en la piel, se puede decir que reticula las cadenas colagénicas de la piel y como consecuencia esas cadenas ya no se hinchan o se deshinchán por absorción o pérdida de agua, además se produce una mayor resistencia a la temperatura, a los agentes químicos, a la putrefacción, etc.

Por lo que respecta a las aguas residuales producidas en este proceso contienen como es obvio un alto contenido en cromo.

4.4.- NEUTRALIZACIÓN, RECURTICIÓN, TINTURA Y ENGRASE

Las operaciones que se van a analizar tienen lugar en el mismo bombo.

4.4.1.-Neutralización

El objetivo de esta etapa es la de modificar el pH de la curtición con el fin de adecuar la piel a las etapas posteriores de recurtición, tintura y engrase. En ella se utilizan productos químicos tales como bicarbonatos y formiatos sódicos.

4.4.2.-Recurtición

Del mismo modo que se procedía en la etapa de curtición, esta etapa consiste en añadir los mismos curtientes, con el objetivo de conseguir en la piel ya curtida las características requeridas.

4.4.3.-Tintura

El objetivo en esta operación es dotar a la piel ya curtida de una coloración determinada, a nivel superficial, parcial o totalmente atravesada.

4.4.4.-Engrase

Esta actividad es el último proceso en fase acuosa. Trata de la adición de productos grasos tanto sintéticos como naturales, repercutiendo en las propiedades mecánicas y físicas del cuero. Con este procedimiento se consigue un tacto en el cuero más suave y flexible.

Finalmente se procedería al secado, con el objetivo de eliminar el exceso de humedad que llevan los cueros, y seguidamente se pasará a la etapa de acabado con el propósito de otorgar el aspecto final requerido a la piel.

En la siguiente página se mostrará una figura completa en el que se explica el proceso de curtación de forma esquemática, para hacer más sencilla la comprensión de este complejo proceso.

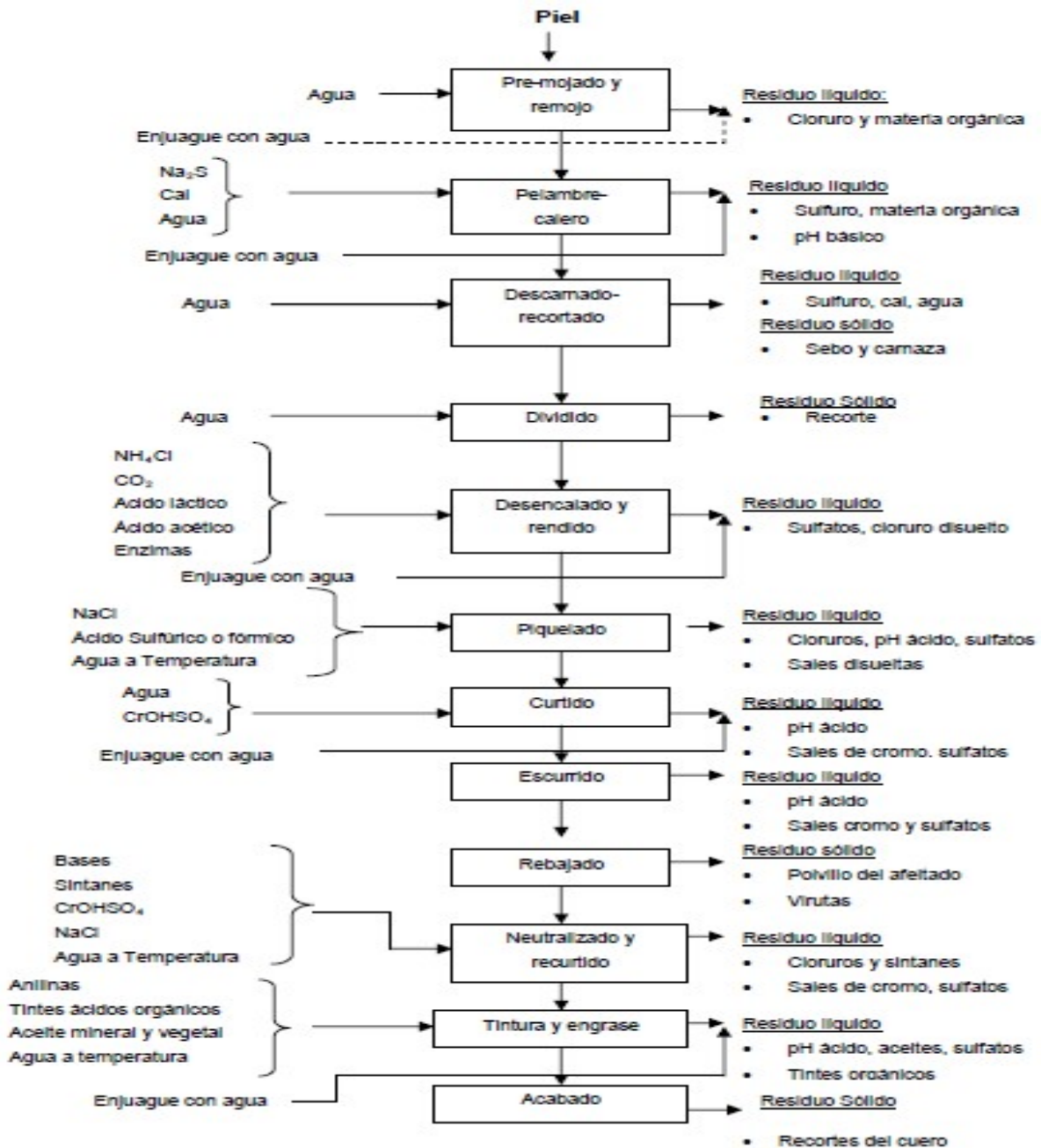


Figura 4.1 Proceso productivo curtido [7].

Anteriormente se ha explicado el proceso general de tratamiento de pieles, no obstante, y por exigencias del objeto del trabajo, se va a profundizar en el estudio de la fase de ribera, concretamente en la de remojo puesto que el agua utilizada en los diferentes experimentos procede de dicha etapa.

Partimos de la definición de la **etapa de ribera**: Es el conjunto de operaciones mecánicas y procesos químicos, químico-físicos y enzimáticos cuyo objetivo es eliminar de la piel los componentes no adecuados para la fabricación del cuero y preparar la estructura fibrosa del

colágeno para la curtición. Los procesos, en esta etapa se encuentran en este orden: Remojo, apelmbrado y calero, descarnado y recortado, y dividido.

Por lo que respecta al proceso de remojo, guarda un estrecha relación con el proceso de conservación al que se debe someter la piel previamente. Por lo tanto, la complejidad de la operación de remojo dependerá básicamente del método de conservación. En primer lugar, si se le debe de someter el proceso de remojo a las pieles frescas, se puede decir que estas no necesitan un remojo propiamente dicho, sino más bien un lavado que permita eliminar la sangre, excrementos y suciedad. Por otro lado, para las pieles saladas además se debe de eliminar parte de la sal y como consecuencia devolver las pieles al estado de hidratación original. Y finalmente las pieles que se han sometido para su conservación a un proceso de secado, la aplicación del agua de remojo en estas, tiene un cierto grado de complejidad debido a la unión de las fibras.

Sería conveniente comentar las características que debe de tener el agua de remojo, ya que en este trabajo final de grado se va a intentar caracterizar y tratar esta agua. Como característica principal, a ser posible, debe encontrarse exenta de materia orgánica. La cantidad de agua a utilizar, se estima que son 10-40 litros por kilo de piel salada.

En el proceso de remojo los factores que tienen una gran influencia son la agitación, la temperatura, el pH y desarrollo bacteriano. La agitación por el simple hecho que el roce de unas pieles con otras y con el propio recipiente favorece la humectación y separación de materiales extraños. Se recomienda que la temperatura se establezca entre 18-20°C, ya que nos permite obtener un remojo rápido y sin desarrollo bacteriano perjudicial.

También es importante comentar la adición de productos auxiliares dependiendo de la piel a procesar, ya que esos productos se encontrarán en el interior del agua de remojo que se deberá tratar. Entre estos productos se puede citar los ácidos, álcalis, sales neutras, tensoactivos y preparados enzimáticos.

Comentar que todo el apartado de procesos de tenería ha sido elaborado mediante la ayuda bibliográfica de "Química técnica de tenería" (AdzetAdzet J.M) [8] y "Procesos en la industria de curtidos" (Apuntes Máster Ingeniería Química) [9].

5.-CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE TENERÍA

Desde un principio en la industria del curtido uno de los problemas más relevantes ha sido el consumo de agua, ya que se caracteriza por una utilización elevada de esta. Por ello, debido al desarrollo tecnológico y un nivel de restricción mayor en el aspecto medioambiental, se ha conseguido una disminución del empleo de la misma.

Destacar que dentro del proceso que se lleva a cabo en la tenería, la variedad de aguas residuales originadas es grande. Como características comunes que se pueden citar para las aguas industriales procedentes de la producción del curtido, se encuentran una cantidad considerable de proteínas y productos químicos.

Se va a intentar especificar las características de las aguas residuales que tienen origen en los diversos procesos de la fabricación de curtido:

- El **proceso de remojo**, comparado con los otros procesos, genera gran cantidad de volúmenes de agua residual. Se caracteriza por contener un pH neutro, proteínas solubles, estiércol, tensioactivos, suero de sangre, etc.
- Por lo que respecta al **proceso de apelmbrado**, destaca por su elevado grado de contaminación, aunque genera menos volumen de agua que el proceso anterior. El agua que tiene origen en este proceso se caracteriza por tener un pH mayor que 12 y contener una gran cantidad de cal, sulfuros y proteínas.
- Las aguas residuales procedentes del **desencalado**, normalmente suelen tener un pH entre 7-8, y contienen principalmente sales cálcicas y proteínas solubles.
- En la etapa de **piquelado**, las aguas residuales contienen una alta concentración de contaminantes, aunque se genera volúmenes pequeños de las mismas. Las características principales son un pH muy ácido, presencia de ácidos y cloruro sódico.
- Los volúmenes de agua residual producidos en el proceso de **curtición** no son de gran importancia. Las características principales son un alto porcentaje de salinidad y fibras de cuero y sobre todo cromo III.
- Las aguas residuales del **proceso de neutralizado** son más bien ácidas, con un grado de contaminación bajo.
- Y finalmente englobando los procesos de **recurtición, engrase y tintura**, se caracterizan por producir aguas ácidas y con contenidos de colorante, recurtientes y grasas emulsionadas.

En la Tabla 5.1. se muestra el reparto de la contaminación producida en una tenería que curte piel de vacuno mediante cromo:

Tabla 5.1. Aportaciones de contaminación al agua residual final [2].

PARAMETROS	PROCESO					Total
	Remojo	Apelambrado	Desencalado Rendido	Piquelado Curtición	Resto	
DBO	10%	70%	3%	2%	15%	100%
DQO	15%	55%	3%	2%	25%	100%
SS	5%	55%			40%	100%
SALINIDAD	60%	----	8%	25%	7%	100%
TOXICIDAD	----	76%	----	24%	----	100%

No obstante, se debe tener en cuenta que estos valores que se encuentran en la Tabla 5.1. se verán influenciados según el volumen de agua que se utilice en cada etapa.

La Tabla 5.2 muestra los volúmenes de agua residual producidos en cada fase del proceso de curtición.

Tabla 5.2. Cantidades de agua empleadas por tonelada de piel bruta [2].

Parámetros	Remojo pelambre calero	Desencalado Piquel Curtición	Recurtición tintura engrase	Total
m^3 / Tm	15-25	1-3	3-8	24-37

6.- TRATAMIENTO CONVENCIONAL DE LAS AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA DEL CURTIDO

Se parte del contexto de que la normativa medioambiental, cada vez más estricta, ha obligado a disminuir los efluentes procedentes de las industrias tanto en cantidad como en carga contaminante, lo que ha afectado como es lógico, a la industria del curtido.

Existen diversos modos de proceder para depurar las aguas procedentes de la industria del curtido, por lo que a partir del abanico de posibilidades existentes se ha de escoger la que más convenga en cada caso. Estas aguas residuales procedentes de la industria del curtido, se pueden agrupar según su naturaleza ácida o alcalina.

Por lo que respecta a las aguas alcalinas, estas aguas residuales se originan principalmente en la etapa de ribera, concretamente en el remojo y pelambre. En segundo lugar se tienen las aguas ácidas, compuestas por: aguas de desencale, aguas de píquel, aguas de curtición, aguas de neutralización, aguas de tintura y aguas de engrase. Ya presentadas las aguas residuales a tratar se va a indicar los diferentes métodos de tratamiento.

6.1.- PRETRATAMIENTO

6.1.1.- Tamizado

Debido a la presencia de sólidos con un tamaño considerable, es necesario el empleo del tamizado. Una vez llevado este proceso, el porcentaje de obstrucciones en las conducciones por donde vaya a pasar el fluido es mucho menor.

Esta etapa de depuración sería necesaria tanto para aguas de carácter ácido y alcalino que tienen origen en la tenería.

6.1.2.- Desulfuración

La desulfuración es necesaria como consecuencia de la adición, en el proceso de apelmbrado, de baños de sulfuros (S^{2-}). Es por ello que, debido a la existencia de sulfuros en las aguas alcalinas, si se mezclan con las aguas ácidas se podría desprender ácido sulfhídrico (H_2S).

Este proceso se lleva a cabo en un tanque en el que se introducen aireadores, consiguiendo la oxidación de sulfuros. Una vez introducidos estos aireadores, se adiciona un catalizador denominado cloruro de manganeso para incrementar la velocidad de reacción.

La desulfuración llega a su fin en el momento en que el indicador usado, acetato de plomo, ya no se oscurece. Remarca que en el laboratorio se ha podido observar también la finalización de la desulfuración de manera visual, debido a que se produce un cambio de color, de verde oscuro a marrón, y de forma olfativa ya que el olor a sulfuros se elimina.

6.1.3.- Homogenización

Se puede considerar esta parte del tratamiento imprescindible, con la finalidad de homogenizar las características de las aguas que llegan de la tenería: ácidas y alcalinas. Este proceso es importante, ya que las cantidades de agua que llegan a depurar contienen características diferentes.

Es relevante en este proceso, en el caso de tratar aguas de la industria del curtido, que previamente se lleve a cabo la desulfuración para evitar, como se ha comentado antes, el desprendimiento de ácido sulfhídrico.

6.2.- TRATAMIENTO QUÍMICO

Una vez homogenizadas las diversas corrientes de aguas residuales, se procede a aplicar el tratamiento químico. El objetivo que se busca con este es la reducción de sólidos en suspensión y materia orgánica, eliminación de fósforos, reducción de metales pesados, espesamiento de iodos, etc.

Dentro de este tratamiento se distinguen dos procesos, que se ejecutan en un orden establecido: coagulación y floculación. En primer lugar, se produce la **coagulación**, esta consiste en la desestabilización de coloides a partir de la introducción en el agua residual de un agente coagulante. Seguidamente tiene lugar la **floculación**, una vez se ha producido la desestabilización de las suspensiones coloidales, se añade un agente floculante y con la ayuda de la agitación mecánica tiene lugar la aglomeración de esos coloides originados en la fase de coagulación.

Por último, cabe destacar la fase de **decantación**. Debido a la precipitación de los contaminantes presentes en el agua residual, mediante la introducción de los agentes floculantes y coagulantes, estos contaminantes que se depositan en el fondo, denominados iodos, deben de ser recogidos y separados del sobrenadante. Tener presente que para facilitar y mejorar la separación de los iodos y el sobrenadante el fondo de la balsa donde tiene lugar el tratamiento químico es de forma cónica.

6.3.- TRATAMIENTO DE FANGOS

Una vez evacuado el sobrenadante solo nos queda ya los lodos, estos son introducidos en un espesador de fangos y posteriormente en un filtro prensa obteniendo una humedad del fango aproximadamente de un 50%. Finalmente, estos fangos son gestionados por un gestor de residuos y depositados en un vertedero industrial.

7.- TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE LAS AGUAS RESIDUALES

Los tratamientos físico-químicos tienen una serie de objetivos respecto al tratamiento de aguas residuales:

- Reducción de contaminantes no biodegradables.
- Reducción de sólidos en suspensión y materia orgánica.
- Eliminación de fósforo.
- Espesamiento de lodos.

Dentro de este apartado se profundizará en los fenómenos de coagulación-floculación y en la modificación del pH para favorecer la precipitación.

7.1.- COAGULACIÓN- FOCULACIÓN

Mediante el fenómeno de coagulación las partículas coloidales que se encuentran en el agua se aglomeran al añadir unos productos químicos denominados coagulantes. Estos productos consiguen anular las fuerzas de repulsión electrostáticas que existe entre las partículas de pequeño tamaño y que impide que estas puedan sedimentar. El tipo de coagulante y la concentración a utilizar se debendeterminar experimentalmente ya que no existe un estándar para todos los casos.

Existen muchos tipos de coagulantes pero todos tienen una característica común; contienen en su formulación hierro o aluminio, lo que les confiere la carga positiva necesaria para anular las cargas negativas que tienen las partículas coloidales.

Al añadir los coagulantes, las cargas positivas anulan a las negativas y, como consecuencia, se forman agregados de pequeño-medio tamaño y mayor peso que hace que precipiten.

Para aumentar el tamaño de los flóculos formados y, por tanto su velocidad, se añaden los floculantes. Los floculantes son unos productos químicos de formulación polimérica. Con sus largas cadenas atrapan y agrupan a los flóculos formados en la coagulación de forma que se incrementa y tamaño y velocidad de sedimentación. Los ensayos de coagulación-floculación se llevan a cabo en el equipo de laboratorio jar-test.

7.2.- MODIFICACIÓN DE pH Y PRECIPITACIÓN

Uno de los factores que influyen en el proceso de coagulación es el pH al que se encuentra la muestra. Existe para cada tipo de coagulante una zona de pH en la cual se produce una buena coagulación y, de no encontrarse en esta zona, provocaría un descenso del rendimiento. Normalmente estos, trabajan mejor en rangos alcalinos.

En ocasiones y, según los compuestos que se encuentren disueltos o en suspensión en el agua, una modificación del pH de la disolución puede hacer que una parte de estos compuestos precipiten. Por ejemplo, en el caso del agua residual de curtidos, procedente de la etapa de remojo se produce la precipitación de proteínas.

8.- PROCESOS DE MEMBRANAS

La tecnología de membranas es ampliamente aceptada como medio para obtener la depuración de aguas residuales. Por lo tanto, se utiliza en procesos industriales y en el tratamiento de aguas residuales industriales. En muchas ocasiones un proceso de membranas es seguido por otro con la finalidad de aumentar la pureza y calidad del agua.

8.1.- DEFINICIÓN DE MEMBRANA

El proceso de separación mediante membranas se basa en la presencia de membranas semipermeables. Estas membranas semipermeables son una barrera selectiva, en la que las membranas actúan como un filtro muy específico que permite el paso en mayor proporción de uno o varios componentes respecto a otros que contiene el alimento. Para que el proceso de separación tenga lugar es necesario aplicar una fuerza impulsora, normalmente un gradiente de presión entre ambas caras de la membrana.

Durante la operación con membranas la corriente de alimento se divide en otras dos: permeado y rechazo. El permeado es la corriente que ha sido capaz de atravesar la membrana y el rechazo, en cambio, contiene las especies que no son capaces de atravesar la membrana [10].

En la Figura 8.1. se muestra un esquema del proceso de membranas.

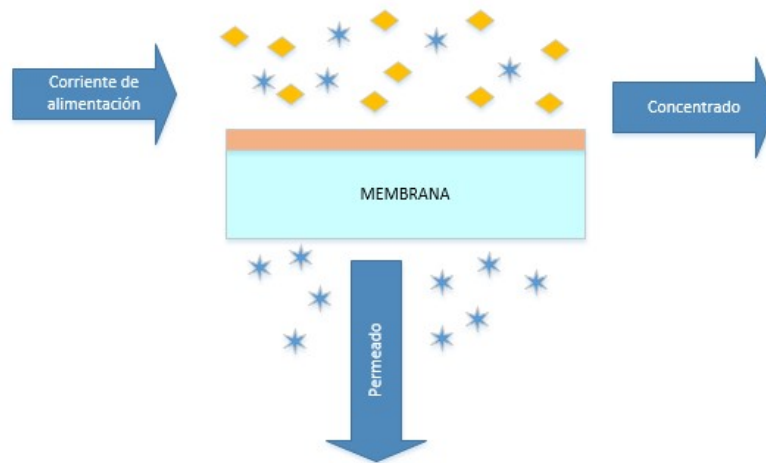


Figura 8.1. Funcionamiento membrana.

8.2.- PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS QUE DEFINEN EL COMPORTAMIENTO DE LAS MEMBRANAS

Los parámetros más significativos que definen el comportamiento de las membranas son:

- **Selectividad:** se define como el factor que cuantifica la capacidad de separación de la membrana. La selectividad de una membrana viene dada por el índice de retención o rechazo (R), que se define como:

$$R(\%) = \frac{C_A - C_P}{C_A} * 100 \quad (Ec. 1)$$

- Siendo:

C_A = concentración de componente en el alimento

C_P = concentración de componente en el permeado

- **Densidad de flujo de permeado,** capacidad de la membrana para producir un determinado caudal de permeado y se calcula de la siguiente manera [11] :

$$J_p = A * (\Delta P - \Delta \pi) = \frac{Q_p}{A_m} \quad (Ec. 2)$$

- Siendo:

$$J_p = \text{densidad de flujo de permeado que atraviesa la membrana} \left(\frac{L}{m^2 * h} \right)$$

$$A = \text{coeficiente de permeabilidad de la membrana al agua pura} \left(\frac{L}{m^2 * h * bar} \right)$$

$$\Delta P = \text{gradiente de presión aplicada entre el alimento y el concentrado} (bar)$$

$$\Delta \pi$$

$$= \text{gradiente de presión osmótica de la disolución entre alimento y permeado} (bar)$$

$$Q_p = \text{caudal de permeado} \left(\frac{L}{h} \right)$$

$$A_m = \text{Área efectiva de la membrana} (m^2)$$

8.3.- CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA

Los procesos de membrana que emplean el gradiente de presión como fuerza impulsora son: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.

La diferencia entre ellos reside en el tamaño de poro de la membrana y, por tanto, en la fuerza impulsora a aplicar.

Así en la microfiltración el gradiente de presión a aplicar será menor que la ultrafiltración, reteniendo partículas en suspensión. Le sigue la ultrafiltración que retiene partículas en suspensión e hidrocarburos. A continuación se encuentra la ósmosis nanofiltración que es capaz de separar iones divalentes. Por último, la ósmosis inversa es la que requiere mayores presiones de operación dado que es capaz de separar iones monovalentes.

En la Tabla 8.1., se puede ver la clasificación de las operaciones de membrana con sus mecanismos de separación, tamaño de poro y presión de operación. En todas ellas la fuerza impulsora es la presión.

Tabla 5.3. Operaciones de membrana relevantes en el tratamiento de agua [7].

Operación	Rango de presión de operación	Mecanismos de separación	tamaño de poro
MF	0,5-2	Tamaño	Porosa (0.1-10 μm)
UF	0,5-5	Tamaño	Porosa (1-100 nm)
NF	5-15	Tamaño + (disolución-difusión)	Densa (≤ 1 nm)
OI	5-80	Disolución-difusión	Densa (≤ 1 nm)

Cabe comentar que el mecanismo de separación de las membranas de MF y UF es por diferencia de tamaño debido a la porosidad que tienen estas membranas. Sin embargo, en osmosis inversa, la separación tiene lugar por diferencia de solubilidad y difusividad. La nanofiltración puede considerarse como un caso intermedio entre membranas porosas y densas, ya que trabaja tanto por separación por tamaño como por un proceso de disolución-difusión.

8.4.- VENTAJAS E INCONVENIENTES PROCESOS DE MEMBRANAS

Las principales ventajas de los procesos de membrana son [7]:

- Permite la eliminación total de todos los compuestos presentes con mayor tamaño que el diámetro de poro de la membrana elegida.
- Es un proceso que puede llevarse a cabo a baja temperatura, factor importante porque permite el tratamiento de compuestos sensibles al calor.
- Es un proceso con un coste energético bajo, ya que la mayor parte de energía que se necesita es para bombear los líquidos a través de la membrana. Excepto en el caso de la osmosis.
- El proceso puede ser fácilmente controlado y ampliado.
- Permiten trabajar de forma continua
- No necesitan ningún aditivo químico, aunque sí que necesita como pretratamiento limpieza.

Por lo que respecta a los inconvenientes estos se pueden sintetizar en [7]:

- Necesidad de un equipo medianamente complejo.
- Ensuciamiento de la membrana.
- Gestión de la corriente rechazo.

8.5.- APLICACIÓN DE MEMBRANAS A LAS AGUAS RESIDUALES DE TENERIA

Las exigencias actuales en el ámbito medioambiental, han obligado a la industria del curtido a indagar en sistemas de recuperación y reciclaje de las materias primas y de un elemento tan imprescindible como es el agua.

La industria del curtido formada por numerosas etapas genera aguas residuales en muchas de ellas, por lo que estas aguas producidas posteriormente deben ser mezcladas y finalmente tratadas en una planta de tratamiento con métodos físico-químicos y biológicos.

La aplicación de membranas en las aguas residuales de tenería conllevaría la recuperación y reutilización de productos primarios, además de la reducción del impacto al medio ambiente.

Dentro de las etapas que se encuentran en la industria del curtido, en la etapa de pelambre, desengrase y curtición sí que han aparecido investigaciones sobre el uso de membranas. Cabe destacar los siguientes ejemplos:

- La **recuperación del cromo**, con grandes avances al respecto.
- **Aplicación de ultrafiltración** al tratamiento de aguas residuales de pelambre.
- **Aplicación de nanofiltración** en el agua residual procedente de la etapa de píquel, para realizar el análisis del rechazo de sales, iones y cationes.
- Aplicación de nanofiltración a las aguas residuales del proceso de curtición, con el objetivo de reutilizar y recuperar productos en tenería como la recuperación de cromo trivalente y reutilización de sales de cromo.

Destacar que en este Trabajo Final de Grado, uno de los objetivos es aplicar dos procesos de membranas, en concreto ultrafiltración y posteriormente nanofiltración al agua residual procedente de la etapa de remojo.

En lo que respecta a la etapa de remojo hasta el momento no existen muchos estudios de la aplicación de membranas en sus aguas residuales. Por lo que este Trabajo Final de Grado puede llegar a ser de gran ayuda para valorar la eficiencia del proceso de membranas en la etapa de remojo [7].

9.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

9.1.- MÉTODOS DE ANÁLISIS Y MEDIDA

En este capítulo se presenta la metodología de caracterización del agua residual procedente de la industria del curtido, en concreto, la procedente de la etapa de remojo de las pieles llegadas a Incusa. En este Trabajo Final de Grado se han caracterizado varias muestras de este tipo de agua residual antes de iniciar su tratamiento.

Las muestras que se caracterizaron fueron procedentes de pieles saladas M1 y de pieles frescas M2, según su método de conservación.

Para caracterizar las muestras de agua residual se determinaron los siguientes parámetros:

- Volumen de fangos sedimentados a los 30 y 60 minutos: V30 y V60.
- Sólidos totales (ST).
- Sólidos suspendidos (SS).
- Demanda Química de Oxígeno total (DQOt).
- Demanda Química de Oxígeno disuelta (DQOd) tras filtrar muestra a 0,45 μm .
- pH.
- Conductividad.
- Turbidez.
- Nitrógeno.
- Fósforo.
- Cloro.

Es de destacar que además de la medida de estos parámetros a lo largo del procedimiento experimental en el laboratorio se ha tenido que efectuar otros procedimientos y medidas como: desulfuración, sólidos totales volátiles y sólidos totales inorgánicos.

A. Medida V30 y V60

Este procedimiento se realiza para obtener la medida de los sólidos en suspensión sedimentables.

Para su determinación se utilizan conos Imhoff, en este caso con una capacidad de 1L. El procedimiento consiste en introducir un litro de la muestra de agua residual en el cono y esperar durante 30 minutos. Al cabo de ese tiempo se anota el volumen de sólidos sedimentados. Al cabo de 60 minutos se anota el nuevo valor del volumen de fangos sedimentados. Este procedimiento se realizó para ambos tipos de agua (M1-M2).



Figura 9.1. Ensayo sedimentación con los conos Imhoff.

B. Medida sólidos totales

Como su nombre indica es la medida en mg/L de los sólidos totales que presenta el agua residual. Destacar que estos experimentos siempre se hacen por duplicado.

Material

- Crisoles.
- Pipeta de 50 ml.
- Estufa.
- Desecador.
- Balanza de análisis, marca AG METTER TOLEDO.

Procedimiento

1. Pesar un crisol en la balanza de precisión.
2. Tomar 25 ml de agua residual y introducir en el crisol.
3. Pesar en la balanza de precisión el crisol con los 25 ml.
4. Introducir en la estufa aproximadamente 1 hora y 15 minutos.
5. Sacar de la estufa después del tiempo indicado y dejar 30 minutos en el desecador
6. Pesar el crisol.

Cálculos

$$\frac{mg\ ST}{l} = \frac{(I - F) * 10^6}{Vmuestra} \quad (Ec. 3)$$

- Siendo:

$I = \text{peso crisol} + 25\text{ml después de estufa (gr)}$

$F = \text{peso crisol (gr)}$

$V_{\text{muestra}} = \text{volumen de la muestra (ml)}$

C. Medida sólidos suspendidos

Con este parámetro lo que se obtiene son los sólidos que no son filtrables, y las unidades en las que se expresa son mg/L . Destacar que este experimento siempre se realiza por duplicado.

Materiales y equipos

- Estufa calentada a 103°C marca DIGIHEAT 2000.
- Desecador.
- Vidrios de reloj.
- Balanza de análisis, marca AG METTER TOLEDO.
- Montaje de filtración formado por un kitasatos, bomba de vacío, filtros de fibra de vidrio de 0.45 micras (ver Figura 9.2).



Figura 9.2. Montaje de filtración.

Procedimiento.

1. Pesar el vidrio de reloj con el filtro correspondiente.
2. Coger 25 ml de muestra de agua residual para su filtración.
3. Introducir el filtro y los 25 ml de agua residual en el montaje de filtración.
4. Encender el equipo de filtración, con la correspondiente bomba.
5. Dejar que se filtre todo.
6. Introducir el filtro en la estufa.
7. Dejar en la estufa aproximadamente 1 hora y 15 minutos.
8. Pesar el filtro con el vidrio de reloj en la balanza.

Cálculos

$$\frac{mg\ SS}{l} = \frac{(I - F) * 10^6}{Vmuestra} \quad (Ec. 4)$$

- Siendo:

$I = \text{peso vidrio de reloj} + \text{peso filtro} + \text{residuo secado (gr)}$

$F = \text{peso vidrio de reloj} + \text{peso filtro (gr)}$

$Vmuestra = \text{volumen de la muestra (ml)}$

D. Medida de la DQO

La DQO es un parámetro que sirve para medir la cantidad de materia orgánica total de una muestra de agua residual y las unidades en que se expresa son $mg\ O_2/L$. La DQO indica la cantidad de oxígeno necesario para oxidar junto a dicromato potásico las sustancias oxidables que se encuentran en el agua residual. Para su cálculo la muestra se somete a un calentamiento con la presencia de ácido sulfúrico y dicromato potásico, entonces el dicromato potásico consumido es proporcional a la cantidad de materia oxidable.

Materiales y equipos

- Equipo espectrofotométrico marca HACH (Figura 9.3.)
- Termoreactor modelo TR 300 de Merck (Figura 9.4)
- Tubos 'kits', rangos de DQO 1000-10000 $mg\ O_2/L$, 150-1000 mgO_2/L de HACH (Figura 9.5)
- Vaso de precipitados
- Micropipetas
- Probetas



Figura 9.3. Espectrofotómetro.



Figura 9.4. Termoreactor.



Figura 9.5. 'Kits' para análisis.

Procedimiento

Para la determinación de la DQO se emplean “kits”. Los ‘kits’ son tubos de ensayo que contienen las cantidades necesarias de reactivos para su análisis. Para el caso concreto de la DQO, los pasos a seguir son:

1. Dilución de la muestra. Coger una cantidad de muestra y diluir con agua de resina si el rango de la DQO supuesta de la muestra es bastante superior a la DQO que puede medir el ‘kit’. También si la concentración de cloruros es superior al límite que marca el kit. Los cloruros causan interferencias, por lo que para evitar esto se añade sulfato de mercurio.
2. Agitar el contenido de los ‘kits’ para ponerlo en suspensión.
3. Seguidamente introducir 2 ml de muestra en el ‘kit’, para el rango de 150-1000 mg/L, y agitar.
4. Introducir en el termoreactor, allí tiene lugar la digestión durante un periodo de 2 horas a temperatura de 148 °C.
5. Después de las 2 horas extraer y dejar enfriar 10 minutos.
6. Pasado los 10 minutos agitar y dejar enfriar hasta temperatura ambiente.
7. Finalmente introducir en el espectrofotómetro y se obtiene la medida de forma directa. En el caso en que se haya diluido la muestra, habrá que tener el factor de dilución en cuenta.

Cálculos

Debido al valor directo en concentración ($mg\ O_2/L$) de la medida de la DQO mediante el espectrofotómetro, no se tuvo que realizar ningún cálculo.

Sólo tener en cuenta en caso de diluir la muestra, se debe aplicar el factor de dilución al valor de concentración que se obtenga.

E. Medida del pH

Para la medición del pH se utiliza un pH-metro. A la vez que indica el valor de pH también indica la temperatura, ya que tiene influencia.



Figura 9.6. pH-metro.

F. Medida de la conductividad

Para la determinación de la conductividad se utiliza un conductímetro. A la vez que indica el valor de conductividad también indica el valor de temperatura. Unidades conductividad S/m .



Figura 9.7. Conductímetro.

G. Medida turbidez

La turbidez es un parámetro que nos informa del contenido en materia coloidal en el agua. El aparato que nos mide la turbidez en NTU (nefelometricturbidityunits) y se denomina turbidímetro.

H. Medida turbidez

La turbidez es un parámetro que nos informa del contenido en materia coloidal en el agua. El aparato que mide la turbidez en NTU (nefelometricturbidityunits) y se denomina turbidímetro.

Material

- Turbidímetro DINKO D-112
- Viales con disoluciones patrón para calibrar el turbidímetro (10,50,100 NTU)
- Viales para medir la turbidez de la muestra

Procedimiento

1. En primer lugar se debe de proceder a la calibración del equipo.
2. Cuando ya se encuentra calibrado, llenar el vial con la muestra que se pretende analizar.
3. El equipo da directamente el valor de NTU de la muestra introducida.



Figura 9.8. Turbidímetro.

I. Medida del fósforo total

Nos servirá esta medida para saber la cantidad fosfatos presentes en las muestras de agua residual. Los valores serán obtenidos en el espectrofotómetro en concentración (mg/L). El principio de operación se basa en la reacción de los iones fosfato con los iones del ácido molibdato en una disolución de ácido sulfúrico dando sitio al ácido molibdofosfórico.

Material

- Espectrofotómetro marca SPECTROQUANT NOVA 60 de Merck.

Procedimiento

La determinación se lleva a cabo mediante el uso de 'kits'. El procedimiento es el que se indica a continuación:

1. Pipetear 1 ml de la muestra.
2. Añadir dos gotas de reactivo P-1K y se mezcla.
3. Calentar la cubeta a 120°C durante 1 hora.
4. Sacar y esperar a que este a temperatura ambiente.
5. Añadir una gota de P-3K y se agita.
6. Esperar 5 minutos para producirse la reacción.
7. Insertar dentro del espectrofotómetro para su medición.

Cálculos

Debido al valor directo en concentración (mg/L) de la medida de la nitratos y fosfatos mediante el espectrofotómetro, no se tuvo que realizar ningún cálculo.

Sólo tener en cuenta que, en caso de dilución, se debe aplicar el factor de dilución al valor de concentración que se obtenga.

J. Medida del nitrógeno total

Se realiza mediante la reacción con sulfato potásico en medio ácido y usando sulfato de mercurio como catalizador. La determinación se lleva a cabo mediante el uso de 'kits'. El material y procedimiento es el que se indica a continuación:

Material

- Termoreactor modelo TR 300 de Merck
- Equipo espectrofotométrico marca MERCK

Procedimiento.

1. Pipetear 1 ml de la muestra
2. Añadir en la muestra pipeteada 9 ml de agua destilada
3. Añadir y mezclar en la disolución de la muestra con el agua destilada una microcuchara de reactivo N-1K
4. Posteriormente añadir 6 gotas de reactivo N-2K
5. Calentar ya la cubeta con todo añadido en el termoreactor durante 1 hora a 120°C
6. Luego dejar enfriar a temperatura ambiente la cubeta
7. Después de 10 minutos agitar brevemente la cubeta
8. Insertar dentro del espectrofotómetro

Cálculos

Debido al valor directo en concentración (mg/L) de la medida de nitrógeno total mediante el espectrofotómetro, no se tuvo que realizar ningún cálculo.

Sólo tener en cuenta que, en caso de dilución, se debe aplicar el factor de dilución al valor de concentración que se obtenga.

K. Medida de cloruros

Se realiza mediante la reacción de los iones cloruro con tiocianato de mercurio (II) dando cloruro de mercurio (III) poco disociado. El tiocianato aquí liberado forma con iones de hierro (III), tiocianato de hierro (III), que se determina con el espectrofotómetro. Nos servirá para cuantificar la cantidad de cloruros en las muestras de agua residual. Las medidas de cloruros se han llevado a cabo mediante 'kits' de MERCK.

Material

- Espectrofotómetro marca SPECTROQUANT NOVA 30 de Merck
- Micropipetas
- Probetas
- Tubo de ensayo
- Pipeta
- Tubos kits de cloruro rango 1 – 1000 mg/L

Procedimiento

1. Dilución de la muestra. Coger una cantidad de muestra y diluir con agua de resina si la concentración de cloruros en la muestra es superior al rango de cloruros del 'kit'.
2. Pipetear 1ml de la muestra diluida en un tubo de ensayo.
3. Introducir 2,5 ml del reactivo C1-1 y mezclar.
4. Añadir 0,5 ml de reactivo C1-2 y mezclar.

5. Dejar un tiempo de reacción de 1 minuto.
6. Medir en el espectrofotómetro a partir de introducir la muestra en una cubeta de 10 mm.

Cálculos

Debido al valor directo en concentración (mg/L) de la medida de los cloruros mediante el espectrofotómetro, no se tuvo que realizar ningún cálculo.

Sólo tener en cuenta que, en caso de dilución, se debe aplicar el factor de dilución al valor de concentración que se obtenga.

L. Desulfuración

El objetivo es la eliminación de sulfuros presente en las muestras de agua residual.

Como se explicará más adelante, es importante eliminar los sulfuros dado que la reducción de pH, haría que se desprendiera ácido sulfhídrico (H_2S).

Para desulfurar, se introduce la muestra de agua residual en un tanque aireado junto con un catalizador (sulfato de manganeso), añadiendo gramo de sulfato de manganeso por litro de agua de muestra, para aumentar la rapidez de la reacción. En la reacción se transformarán los sulfuros en sulfatos. La desulfuración finaliza cuando se observa un cambio de color (verdoso a pardo). Esto se corrobora con unas tiras indicadoras de acetato de plomo.

Material

- Tanque
- Probetas
- Balanza de análisis, marca AG METTER TOLEDO
- Sulfato de manganeso
- Aireadores
- Tiritas de acetato de plomo.

Ahora se va mostrar el equipo elaborado, formado por un tanque y dos aireadores:

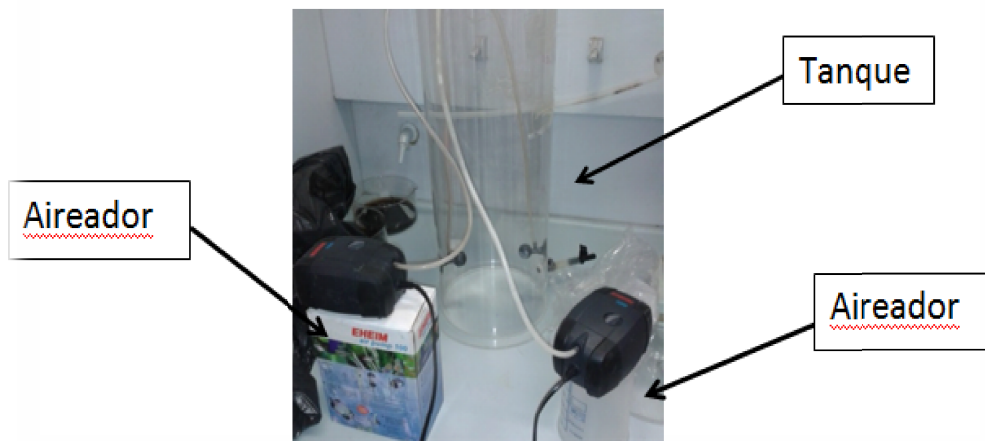


Figura 9.9. Equipo desulfuración.

M. Sólidos totales volátiles (STV)

Con este parámetro como su nombre indica se obtiene los STV, y las unidades en las que se expresa son mg/L . Remarcar que este experimento siempre se realiza por duplicado.

Material

- Mufla calentada a 550 °C, marca HOBERSAL (Figura 9.10.)
- Estufa calentada a 103 °C, marca DIGIHEAT 2000
- Desecador
- Balanza de análisis, marca AG METTER TOLEDO
- Crisol



Figura 9.10. Mufla.

Procedimiento

1. Pesar el crisol vacío.
2. Introducir 50 ml de muestra en el crisol y pesar.
3. A continuación, introducir en la estufa durante 1 hora.
4. Llevar a desecador 15 minutos.
5. Cuando ya se encuentra a temperatura ambiente pesar.
6. A continuación, introducir en mufla 2 horas.
7. Dejar que se enfríe en el desecador
8. Pesar el crisol con el contenido

Cálculos

$$\frac{mg\ STV}{l} = \frac{(E - M) * 10^6}{Vmuestra\ (ml)} \quad (Ec. 5)$$

- Siendo:

$E =$ crisol + residuo secado en estufa $103^{\circ}C$, en gramos

$M =$ crisol + residuo incinerado a $550^{\circ}C$, en gramos

N. Sólidos totales inorgánicos (STI)

Con este parámetro como su nombre indica se obtiene los STI, y las unidades en las que se expresa son mg/L . Remarcar que este experimento siempre se realiza por duplicado.

Material

- Mufla calentada a 550 °C, marca HOBERSAL (Figura 9.10.)
- Estufa calentada a 103°C, marca DIGIHEAT 2000
- Desecador
- Balanza de análisis, marca AG METTER TOLEDO
- Crisol

Procedimiento

1. Pesar el crisol vacío.
2. Introducir 50 ml de muestra en el crisol y pesar.
3. A continuación, introducir en la estufa y una vez pasado 1 hora y 15 minutos depositar en el desecador.
4. Cuando ya se encuentra a temperatura ambiente pesar.
5. Introducir en la mufla 2 horas
6. Dejar que se enfríe en el desecador
7. Pesar el crisol con el contenido

Cálculos

$$\frac{mg\ STV}{l} = \frac{(M - I) * 10^6}{Vmuestra\ (ml)} \quad (Ec. 6)$$

- Siendo:

$I =$ crisol, en gramos

$M =$ crisol + residuo incinerado a 550 °C, en gramos

9.2.- ENSAYO DE PRECIPITACIÓN

Con estos ensayos se buscaba variar el pH de la muestra de agua salada, de 0,5 en 0,5 hasta llegar a 3,5. Se quería conocer a qué valor de pH se producía una mejora en las características del sobrenadante y, como consecuencia, un mayor volumen sedimentado (V_{30}).

Debido a que la muestra partía de un pH de 8,5, se tuvo que preparar una disolución de ácido clorhídrico 1M, para llegar a un valor de pH de 3,5

Material

- Soporte con pinzas
- Bureta
- Vaso de precipitados
- Agitador magnético
- Ácido clorhídrico 1 M
- pH-metro

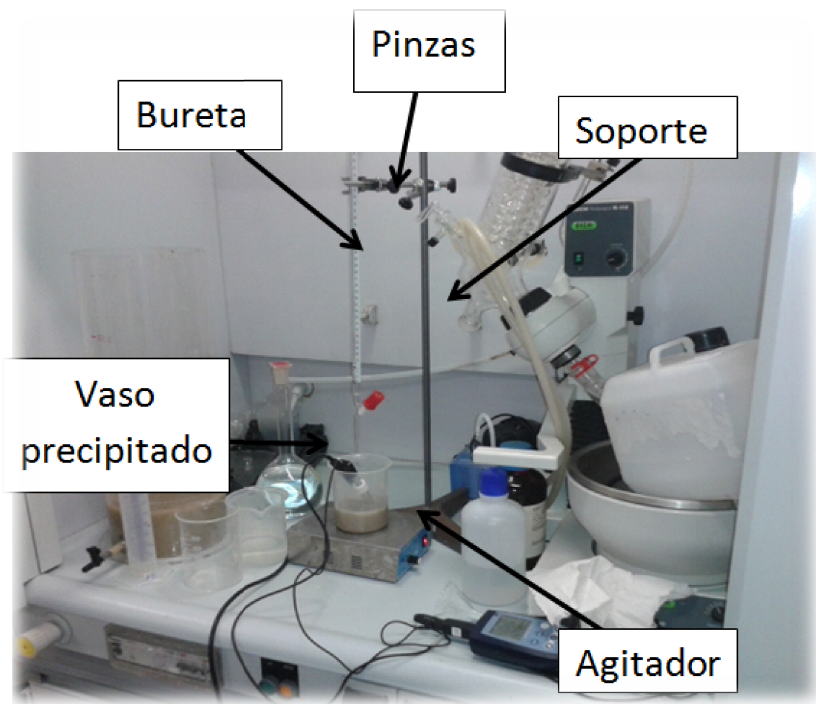


Figura 9.11. Equipo experimental variación pH.

Procedimiento

1. Introducir la muestra de agua salada en el vaso de precipitados.
2. Encender el agitador y el pH-metro.
3. Añadir poco a poco ácido clorhídrico hasta conseguir el pH deseado, de 0,5 en 0,5.
4. Finalmente calcular la V30 y se caracteriza el sobrenadante.

9.3.- ENSAYO “JAR-TEST”

El propósito de estos ensayos era fijar el tipo y la cantidad de coagulante y floculante a añadir, con el objetivo de conseguir una considerable reducción de la contaminación del agua procedente de la etapa de remojo, en nuestro caso. Es decir, intentar optimizar el tratamiento físico-químico.

Antes de presentar el procedimiento a seguir en el ensayo “jar-test”, se realizaron una serie de pasos comentados en los apartados anteriores:

1. En primer lugar, se tuvo que desulfurar la muestra de agua salada procedente de la industria del curtido.
2. Previo al tratamiento físico-químico era imprescindible conocer las características de agua residual, con el propósito de poder valorar el rendimiento de eliminación de contaminación una vez aplicado el tratamiento físico-químico. Para ello en primer lugar se extraía el sobrenadante de la muestra a pH inicial y sobrenadante a pH 5 (pH óptimo del ensayo de precipitación), y se caracterizaba para su posterior tratamiento físico-químico.

A continuación se realizan los ensayos de coagulación-floculación. El coagulante empleado fue el KW/711 del grupo Lamirsa y como floculantes el AT/811 y KW/18 del grupo Lamirsa.

Las concentraciones ensayadas fueron las siguientes dentro del rango establecido por los fabricantes; para los coagulantes unas concentraciones de 5 ppm y para los floculantes para el AT/811 de 0,5 ppm a 3ppm y para el KW/18 de 5 ppm a 100 ppm.

Los ensayos realizados se recogen en la Tabla 9.1:

Tabla 9.1. Ensayos jar-test.

	5ppm KW/711	5ppm KW/711	5ppm KW/711	5ppm KW/711
Muestra	0,5 ppm AT/811	1 ppm AT/811	2 ppm AT/811	3 ppm AT/811
Sobrenadante pH=5				
Sobrenadante pH=muestra				
	5 ppm KW/711	5 ppm KW/711	5 ppm KW/711	5 ppm KW/711
Muestra	5ppm KW/18	25 ppm KW/18	50 ppm KW/18	100 ppm KW/18
Sobrenadante pH=5				
Sobrenadante pH=muestra				

Los cálculos realizados se muestran a continuación:

- Se preparó una disolución “madre” de coagulante de 2500 ppm en un matraz de 100 ml:

$$\rho_{\text{coagulante}} = 1100 \text{ mg/ml}$$

$$2500 \text{ ppm} = \frac{x}{0,1} \rightarrow x = 250 \text{ mg coagulante}$$

$$\frac{250 \text{ mg}}{1100} = 0,227 \text{ ml}$$

- En conclusión, se añadió una cantidad de 0,227 ml de coagulante puro y se enrasó con agua destilada a 100 ml.
- A partir de la disolución “madre” de coagulante se determina el volumen a añadir de la misma en función de la concentración de coagulante a ensayarse.
- Indicar que para cada concentración de coagulante y floculante ensayado el volumen total de la muestra de agua residual fue de 250 ml. Tal y como se recoge en la tabla 9.1, la concentración de coagulante fue de 5 ppm en todos los ensayos:

$$C * V = C' * V' \quad (\text{Ec. 7})$$

$$2500 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * X = 0,25 \text{ l} * 5 \text{ mg/l}$$

$$X = 0,5 * 10^{-3} \text{ l} = 0,5 \text{ ml}$$

- A cada muestra se deberá de añadir 0,5 ml de coagulante KW/711.
- Por lo que respecta al floculante KW/18, también se preparó una disolución “madre” de 2500 ppm:

$$\rho_{\text{floculante}} = 1080 \text{ mg/ml}$$

$$2500 \text{ ppm} = \frac{x}{0,1} \rightarrow x = 250 \text{ mg floculante}$$

$$\frac{250 \text{ mg}}{1080} = 0,23148 \text{ ml}$$

Y, como la concentración de floculante tenía que variar para cada experiencia, el cálculo de los volúmenes a adicionar en cada vaso fueron los siguientes:

5 ppm floculante:

$$C * V = C' * V'$$

$$2500 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * X = 0,25 \text{ l} * 5 \text{ mg/l}$$

$$X = 0,5 * 10^{-3} \text{ l} = 0,5 \text{ ml}$$

25 ppm floculante:

$$C * V = C' * V'$$

$$2500 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * X = 0,25 \text{ l} * 25 \text{ mg/l}$$

$$X = 2,5 \text{ ml}$$

50 ppm floculante:

$$C * V = C' * V'$$

$$2500 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * X = 0,25 \text{ l} * 50 \text{ mg/l}$$

$$X = 5 \text{ ml}$$

100 ppm floculante:

$$C * V = C' * V'$$

$$2500 \frac{mg}{l} * X = 0,25 l * 100 mg/l$$

$$X = 10 ml$$

Por lo que respecta al otro floculante AT/811, la cantidad a añadir en la muestra según la concentración que se quería conseguir fue:

0,5 ppm floculante:

$$C * V = C' * V'$$

$$2500 \frac{mg}{l} * X = 0,25 l * 0,5 mg/l$$

$$X = 0,5 * 10^{-4} l = 0,05 ml$$

1 ppm floculante:

$$C * V = C' * V'$$

$$2500 \frac{mg}{l} * X = 0,25 l * 1 mg/l$$

$$X = 0,1 ml$$

2 ppm floculante:

$$C * V = C' * V'$$

$$2500 \frac{mg}{l} * X = 0,25 l * 2 mg/l$$

$$X = 0,2 ml$$

3 ppm floculante:

$$C * V = C' * V'$$

$$2500 \frac{mg}{l} * X = 0,25 l * 3 mg/l$$

$$X = 0,3 ml$$

- Ya realizados estos pasos previos se podía realizar la experiencia.

Material

- Vasos de precipitados de 250 ml
- Jar-test portátil (Figura 9.11)
- Probetas de 250 ml
- Floculante AT/811, floculante KW/18
- Coagulante KW/711
- Ácido clorhídrico 1 M.



Figura 9.12. Jar- test móvil.

Procedimiento

1. Ensayo de coagulación: 30 segundos a 150 rpm
2. Ensayo de floculación: 10 minutos a 30 rpm
3. Sedimentación: 30 minutos en los conos Imhoff
4. Caracterización del sobrenadante (DQO, turbidez, pH, conductividad, SS, ST)

Pero debido al poco éxito obtenido añadiendo el coagulante y floculante con un rango de concentraciones recomendado por el fabricante, se añadió directamente coagulante y floculante puros. En este caso se procedió de la siguiente manera:

1. Se modifica el pH de la muestra de agua residual hasta pH= 5
2. Se añade en cada vaso un volumen de 250 ml del sobrenadante a pH igual a 5.
3. Seguidamente, se añade en los vasos de precipitados 1 ml de coagulante en el primero, 2 ml de coagulante en el segundo, 3 ml de coagulante en el tercero y 4 ml de coagulante en el último.

4. Por último, se procede a la adición de floculante en los vasos de precipitados. Se añadió la misma cantidad de floculante que coagulante en cada vaso de precipitado.

Este procedimiento se repitió pero modificando el pH inicial de la muestra hasta pH 9, 10 y 11.

9.4.- ENSAYOS CON MEMBRANAS

Destacar que se va a realizar en primer lugar ultrafiltración y posteriormente nanofiltración. Pero previo a esto se debe de realizar el estudio de permeabilidad de la membrana. Como membranas ultrafiltración se va a utilizar una membrana de 10 KDa y otra membrana de 150 KDa.

El esquema de la instalación que es prácticamente igual para el caso de ultrafiltración y nanofiltración es el siguiente:

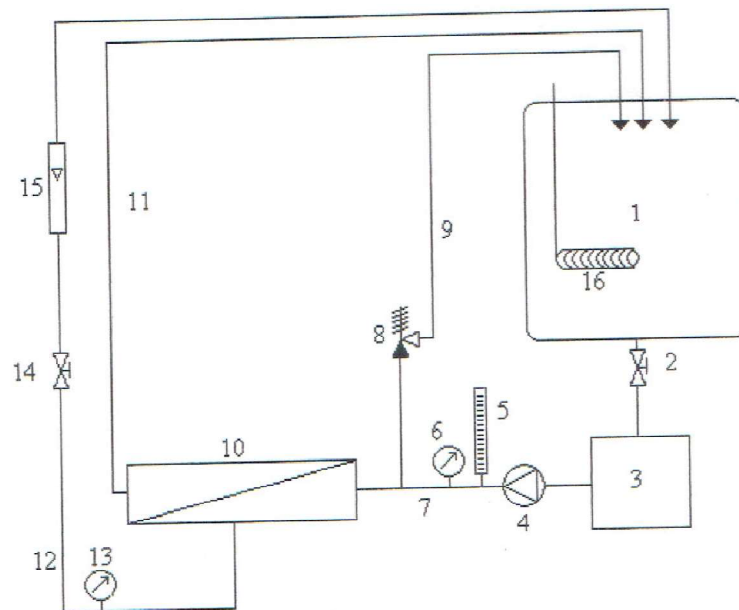


Figura 9.13. Esquema de la planta experimental de UF y NF.

- Siendo:

1. Tanque de alimentación
2. Válvula de apertura del tanque
3. Filtro
4. Bomba
5. Termómetro
6. Manómetro
7. Corriente de alimentación
8. Válvula de seguridad
9. Conducto de seguridad
10. Membrana
11. Corriente de rechazo
12. Corriente de permeado
13. Manómetro
14. Válvula de regulación de caudal
15. Caudalímetro
16. Intercambiador de calor

Se va a presentar el material utilizado en ultrafiltración:

- Probetas
- Cronómetro
- Instalación de membrana: Bomba, tanque, filtro, manómetro, caudalímetro, válvula de regulación y membranas (Figuras 9.13-9.18)
- Dedo frío



Figura 9.14. Tanque alimentación membranas UF.



Figura 9.15. Filtro.

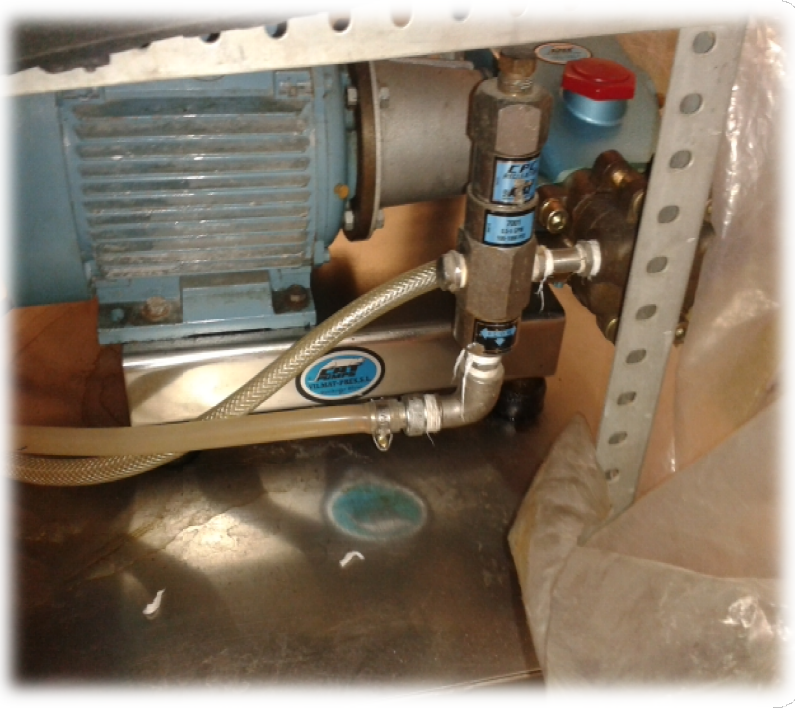


Figura 9.16. Bomba.



Figura 9.17. Manómetro.

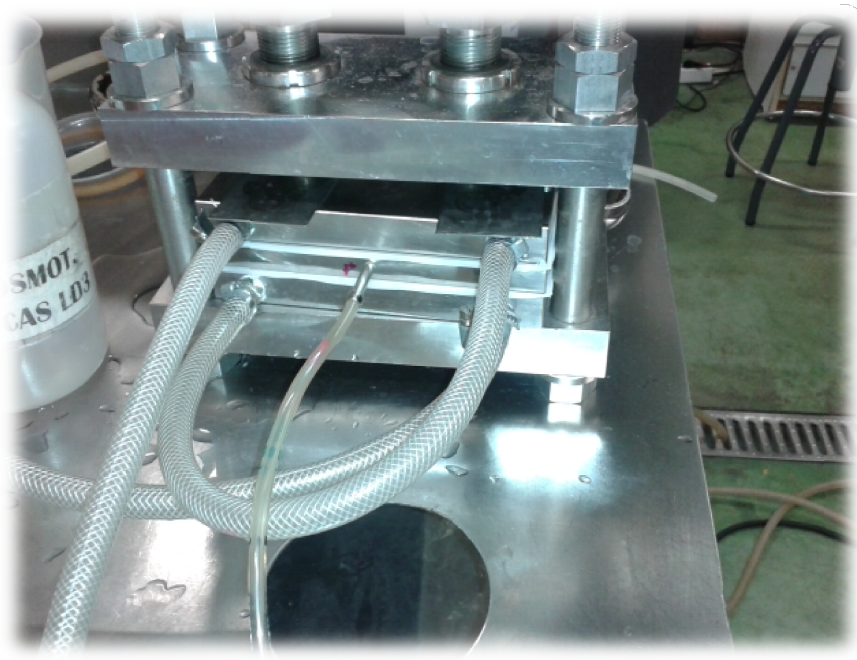


Figura 9.18. Módulo de membranas.

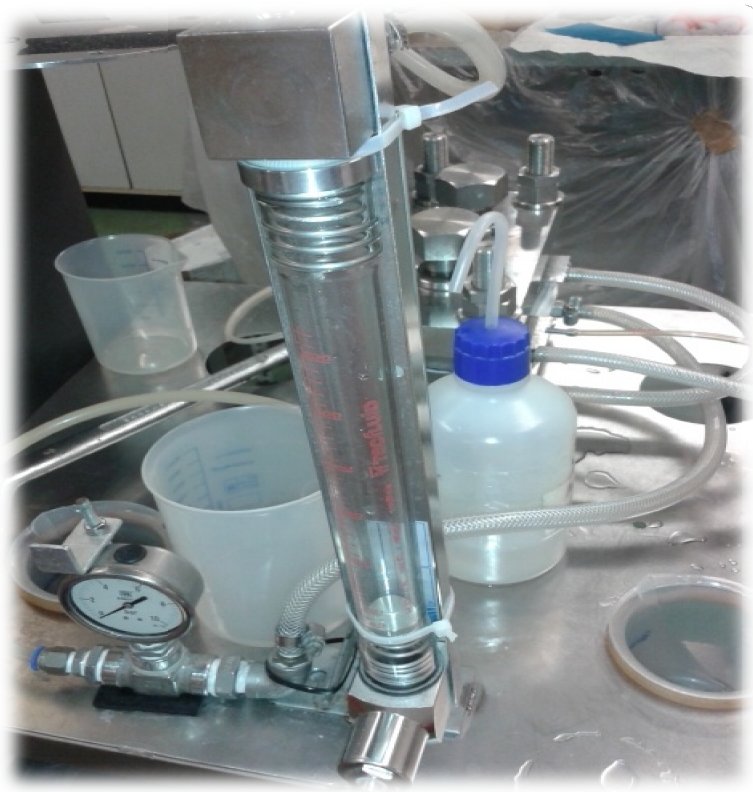


Figura 9.19. Caudalímetro.

9.4.1.- Permeabilidad de la membrana de ultrafiltración

Para el cálculo del coeficiente de permeabilidad de la membrana respecto del agua, se debe de utilizar agua destilada (presión osmótica nula, $\Delta\Pi=0$) y distintas presiones transmembranales de operación ($\Delta P= 1, 2$ y 3 bar). La duración para cada ensayo con una presión determinada será de 20 minutos, y el objetivo es determinar el caudal de permeado para poder obtener posteriormente cálculo del flux.

Una vez el tanque está lleno se debe de regular las condiciones de operación (presión, caudal) mediante la válvula de regulación y el variador de velocidad.

Para el cálculo de la densidad de flujo de permeado se va a utilizar la siguiente ecuación:

$$J_p = \frac{Q_p}{A_m} \quad (\text{Ec. 8})$$

- Siendo:

$$Q_p = \text{caudal de permeado} \left(\frac{L}{h} \right)$$

$$A_m = \text{Área efectiva de la membrana} (m^2)$$

9.4.2.- Ensayo de ultrafiltración con agua residual

Los ensayos de UF se llevaron a cabo tomando como alimento el sobrenadante obtenido en la etapa de precipitación a $pH=10$.

Por lo que respecta al equipo experimental que constituye el ensayo de ultrafiltración ya ha sido presentado anteriormente. Una vez son montadas las membranas en un módulo de ensamblaje plano y es llenado el tanque con la muestra de agua a tratar, se procede a obtener la cantidad de permeado máxima sin llevarse a cabo la recirculación de este, es decir sin producirse el ensayo a concentración constante.

Además de ir obteniendo todo el permeado posible, también se debe de ir midiendo el caudal de permeado que se tiene en cada momento para calcular posteriormente el flujo de permeado. Para este ensayo las condiciones de operación fueron los que se recogen en la tabla 9.2:

Tabla 9.2 Condiciones de operación ultrafiltración.

ΔP (bar)	2
Q_p (l/hr)	300
Vol total permeado (l)	5,2
T (°C)	25

Cabe destacar la importancia del control del nivel del agua en el tanque, ya que cuando el nivel esté cerca del orificio de entrada al equipo deberá de ser finalizado para evitar la incorporación de aire a la bomba.

Una vez finalizado el ensayo se llevó a cabo la limpieza de las membranas, vaciando el tanque del agua residual a tratar e introduciendo agua del grifo. El ensayo de limpieza tuvo una duración de 20 minutos, y, tras este tiempo, se calculó la densidad de flujo de nuevo para ver si era similar a la inicial de la membrana.

9.4.3.- Ensayo de nanofiltración

Es imprescindible antes de empezar el ensayo de nanofiltración, caracterizar el alimento de este, que se trata del permeado obtenido en el ensayo de ultrafiltración.

La membrana de NF empleada en el ensayo fue la NF270 de la casa comercial DOW y se trabajó sin recirculación de la corriente de permeado.

El equipo experimental que se utilizó para la nanofiltración se puede ver de forma visual en las siguientes imágenes (Figuras 9.19-9.22):

**Figura 9.20. Caudalímetro.**



Figura 9.21. Tanque de alimentación.



Figura 9.22. Manómetro y válvula de regulación.

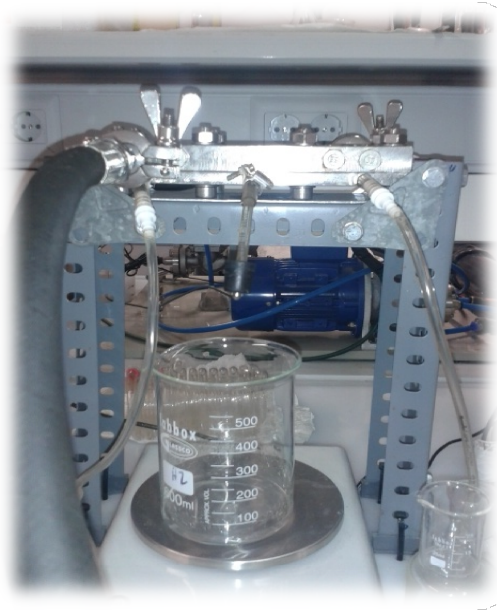


Figura 9.23. Módulo de membrana.

Las condiciones de operación para el ensayo de nanofiltración fueron:

Tabla 9.3 Condiciones de operación.

ΔP (bar)	10
Velocidad tangencial (m/sec)	1
Vol total permeado(l)	2
T (°C)	25

10.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

10.1.- CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL

En este primer apartado se muestran los diferentes valores de los parámetros obtenidos una vez llevada a cabo la caracterización de agua residual procedente de la industria del curtido. Es imprescindible la caracterización de las muestras con las que se va a trabajar para poder determinar la eficacia y rendimiento del método de depuración. En la Tabla 10.1 se recoge la caracterización de las muestras.

Tabla 10.1 Características del agua residual de la industria del curtido.

Parámetros	Muestra 1 (Fresca)	Muestra 1 (Salada)	Muestra 2 (Salada)	Muestra 3 (Salada)
pH	10,74	9,91	9,96	8,38
Conductividad (mS/cm)	8,99	41,7	51,8	78,4
Turbidez (NTU)	492,7	210,1	190,4	553,2
S.Totales (gr/l)	8,64	34,48	41,58	57,28
S.Suspendidos (gr/l)	3,264	9,59	7,75	4,48
DQO total (mg/l)	3232	9108	37800	10200
DQO disuelta (mg/l)	2726	3248	5080	5680
Nitrógeno total (mg/l)	140	108	48	160
Fósforo (mg/l)	6,6	8,0	10,8	50,8

El agua caracterizada procedente de la etapa de remojo, tiene una naturaleza alcalina como se puede observar en la tabla anterior con valores de pH superiores a 7. Por lo que respecta a la conductividad, se puede observar que en las muestras de agua salada la conductividad es mayor que en el agua fresca, aunque es importante comentar que la conductividad de todas es elevada en comparación con las aguas residuales urbanas. Por lo que respecta a la turbidez los valores son muy elevados y, visualmente, se pudo comprobar que en general las muestras tienen un color muy oscuro si bien la muestra de agua fresca normalmente contenía un color más oscuro que el agua salada. Los valores de DQO totales tienen una concentración elevada, esto es debido a la existencia en los baños de remojo de estiércol y sangre que contiene la piel.

Remarcar que como se puede observar en la Tabla 10.1, las diferentes muestras de agua salada en algunos parámetros pueden tener grandes diferencias. Esto tiene su respuesta en que el agua residual que se obtiene de la etapa de remojo, ya que tiene dependencia total del tipo de piel que se trate.

Se va a mostrar en la siguiente imagen una muestra de agua fresca y agua salada:



Figura 10.1 Muestra Fresca y Salada.

En la Figura 10.1 se puede comprobar la diferencia entre la muestra fresca que se encuentra a la izquierda y la muestra salada a la derecha, hecho que repercute en que la muestra fresca tenga una mayor turbidez.

10.2.- ENSAYO COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN (“JAR-TESTS”)

Como se ha dicho en el procedimiento experimental, para el ensayo de coagulación-floculación mediante “jar-test” se iba a observar el volumen sedimentado para ver si se producía la formación de flóculos dosificando diferentes concentraciones de coagulante y floculante. Destacar que este experimento utiliza como alimento la muestra 3 (salada) que ha sido citada en la Tabla 10.1.

El pH de adición será el de la muestra inicial, es decir pH5, ya que como se verá en el próximo apartado es el que mayor claridad de sobrenadante obtenía.

La tabla 10.2 muestra los resultados obtenidos en este ensayo:

Tabla 10.2 Ensayo "Jar-test".

Muestra	5ppm KW/711 0,5 ppm AT/811	5ppm KW/711 1 ppm AT/811	5ppm KW/711 2 ppm AT/811	5ppm KW/711 3 ppm AT/811
Sobrenadante pH=5	Inferior	Inferior	Inferior	Inferior
Sobrenadante pH=muestra	Inferior	Inferior	Inferior	Inferior
Muestra	5 ppm KW/711 5ppm KW/18	5 ppm KW/711 25 ppm KW/18	5 ppm KW/711 50 ppm KW/18	5 ppm KW/711 100 ppm KW/18
Sobrenadante pH=5	Inferior	Inferior	Inferior	24 ml/ l
Sobrenadante pH=muestra	Inferior	Inferior	Inferior	Inferior

Como se puede observar en la Tabla 10.2 exceptuando la muestra a pH igual a 5, añadiendo una cantidad de floculante KW/18 de 100 ppm, la cantidad de sedimentado era por debajo de 20 ml/l, es decir con las probetas de 250 ml no se podía medir. Se llegó a la conclusión que la cantidad que sedimentaba era el propio carbonato cálcico presente en la muestra, se observa en la Figura 10.2:

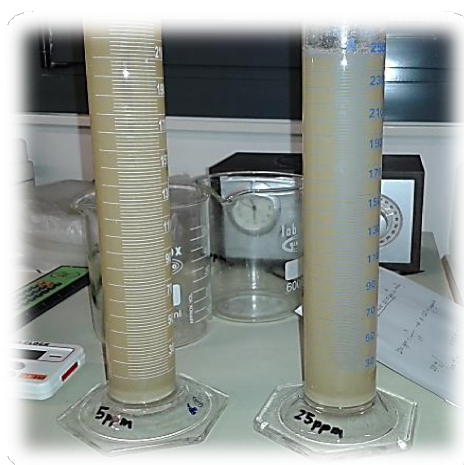


Figura 10.2 Ensayo "Jar-test".

Debido a este hecho se llevó a cabo la caracterización del sobrenadante a pH 5 y 100 ppm de floculante KW/18, aunque para poder comparar los resultados obtenidos se caracterizó

también el caso en el que se añade 1 ppm AT/811 a pH de la muestra y, el caso concreto en el que se añade 100 ppm KW/18 a pH de la muestra. Los parámetros calculados son los siguientes:

Tabla 10.3 Ensayo "Jar-test" caracterización.

Parámetros	Muestra 3 inicial Salada	Sobrenadante pH=5 100 ppm KW/18	pH muestra 1 ppm AT/18	pH muestra 100 ppm KW/18
pH	8,38	4,89	7,92	7,98
Conductividad (mS/cm)	78,4	75,5	79,1	76,8
Turbidez (NTU)	553,2	206,7	656,2	668,1
DQO (mg/L)	10200	4240	----	----

Las conclusiones que se pueden extraer de la Tabla 10.3 son varias: en primer lugar se puede observar que el valor de turbidez en el caso del sobrenadante a pH igual a 5 y 100 ppm de floculante KW/18 es considerablemente más pequeño que el caso de la muestra inicial, 1 ppm AT/811 a pH de la muestra y 100 ppm KW/18 a pH de la muestra, hecho que es justificable ya que el sobrenadante era mucho más claro. Por lo que respecta a la DQO, se puede observar una gran disminución respecto a la muestra inicial, situación que es muy favorable para nuestros intereses ya que demuestra un cierto grado de depuración en el método empleado.

Los resultados obtenidos en el ensayo de "jar-test" (Tabla 10.2) muestran que no se produjo la formación de flóculos por lo que el volumen de sedimentado era insignificante y la claridad del sobrenadante nula. Debido a este hecho y fijándonos en la Tabla 10.3 se debería de realizar otra experiencia para el obtener el óptimo del tratamiento físico-químico mediante la modificación de pH o la cantidad de coagulante y floculante añadido.

A continuación, se llevó a cabo otro ensayo "jar-test" pero con concentraciones de coagulante y floculante mayores. Para este ensayo también se partió del sobrenadante que se obtiene a pH 5, ya que contiene menor DQO y turbidez que a pH de la muestra.

Al sobrenadante a pH 5, se añadió 1 ml, 2ml, 3ml, 4ml de coagulante y, posteriormente, las mismas cantidades de floculante observando que no se producía la formación de flóculos ni la precipitación. Entonces se llegó a la conclusión que, para la formación de flóculos y precipitación de la materia contaminante, el elemento determinante podría ser la modificación de pH. Así, una vez añadida la cantidad de coagulante y floculante, con sus respectivos tiempos de reacción, se llevó a cabo la variación del pH de la muestra (pH5) e incrementándolo hasta pH=10. En este caso sí se observó la formación de partículas segregadas y su precipitación. Entonces se llevó la caracterización del agua sometida a la subida de pH igual a 10 y adición de 4 ml de coagulante y 8ml de floculante:

Tabla 10.4 Ensayo "Jar-test".

Parámetro	Sobrenadante pH = 11 4 ml KW/711 8 ml KW/18
pH	10
Conductividad (mS/cm)	34,8
Turbidez (NTU)	No permite

Como el aspecto económico tiene una importancia vital en el mundo en que nos alojamos, en el posterior apartado se llevara la modificación de pH sin adición de coagulante y floculante, ya que las cantidades a añadir ya eran excesivas. También es importante decir que no era posible medir la turbidez debido a la elevada cantidad de coagulante y floculante que contenía.

10.3.- ENSAYO MODIFICACIÓN pH Y PRECIPITACIÓN

El primer objetivo como ya se ha comentado en el procedimiento experimental era variar el pH de 0,5 en 0,5 para ver en qué caso se obtenía mayor volumen sedimentado.

Los datos obtenidos fueron los siguientes:

1 experiencia

Tabla 10.5 Modificación pH.

T=	22,3°C
pH inicial=	8,5
pH final=	8
Vol. HCl =	1,4 ml
Vol.Sedim=	31 ml/l

2 experiencia**Tabla 10.6 Modificación pH.**

T=	22,3°C
pH inicial=	8,5
pH final=	7,5
Vol. HCl =	2 ml
Vol.Sedim=	20 ml/l

3 experiencia**Tabla 10.7 Modificación pH.**

T=	22,3°C
pH inicial=	8,5
pH final=	6,95
Vol. HCl =	2,8 ml
Vol.Sedim=	34 ml/l

4 experiencia**Tabla 10.8 Modificación pH.**

T=	22,3°C
pH inicial=	8,5
pH final=	6,5
Vol. HCl =	5,5ml
Vol.Sedim=	41 ml/l

5 experiencia**Tabla 10.9 Modificación pH**

T=	22,6°C
pH inicial=	8,5
pH final=	6
Vol. HCl =	11 ml
Vol.Sedim=	47 ml /l

6 experiencia**Tabla 10.10 Modificación pH.**

T=	22,6°C
pH inicial=	8,5
pH final=	5,5
Vol. HCl =	13,5 ml
Vol.Sedim=	57 ml/l

7 experiencia**Tabla 10.11 Modificación pH.**

T=	22,9°C
pH inicial=	8,5
pH final=	5
Vol. HCl =	17,3 ml
Vol.Sedim=	168 ml/l

8 experiencia**Tabla 10.12 Modificación pH.**

T=	22,8°C
pH inicial=	8,5
pH final=	4,5
Vol. HCl =	18,6 ml
Vol.Sedim=	148 ml /l

9 experiencia**Tabla 10.13 Modificación pH.**

T=	22,6°C
pH inicial=	8,5
pH final=	4
Vol. HCl =	20 ml
Vol.Sedim=	110 ml /l

10 experiencia**Tabla 10.14 Modificación pH.**

T=	22,6°C
pH inicial=	8,5
pH final=	3,5
Vol. HCl =	21,4 ml
Vol.Sedim=	90 ml /l

Como a pH igual a 5 es cuando más volumen de sedimentado se obtiene y a la vez el sobrenadante es el que posee mayor claridad comparado con el resto de pHs, se va a mostrar la imagen:

**Figura 10.3 Modificación a pH igual a 5.**

Como conclusión, destacar que debido a la existencia de proteínas en los sólidos en suspensión se puede observar que la disminución del pH provoca un incremento en el volumen de los sólidos sedimentados, hasta que se llega a un valor de pH igual a 5 donde cambia la dinámica y el volumen de sólidos sedimentados va decreciendo a medida que disminuye el pH. Este hecho tiene que ver con el punto isoeléctrico de las proteínas, ya que su valor de pH ronda entre 4,6, punto en el cual se produce la precipitación. También es importante decir que a valores de pH inferior al punto isoeléctrico, no se observó de manera tan clara la separación del sobrenadante y sedimentado, en el caso de la V₃₀.

Es importante también tener en cuenta el aspecto del tratamiento de ese volumen sedimentado, que formaría parte de la línea de fangos, nos interesa reducir este volumen por lo que a la hora de coger el pH igual a 5 se debería ver si la cantidad de volumen sedimentado es demasiado grande.

En el apartado de coagulación-floculación se había finalizado con el objetivo de ver si sólo con la modificación de pH se llegaba a tener una calidad del agua aceptable. Para ello una vez obtenido el sobrenadante a pH igual a 5 se iba a volver a subir el pH a 10 y a 11 con el objetivo de obtener la formación de flóculos y la posterior precipitación para obtener un sobrenadante con características más aceptables para su reutilización en la etapa de remojo. Los resultados fueron:

Tabla 10.15 Modificación a pH igual a 10 y 11.

Parámetros	Muestra 3 inicial salada	Sobrenadante pH=10	Sobrenadante pH=11
pH	8,38	10	11
Conductividad (mS/cm)	78,4	71	71,3
Turbidez (NTU)	553,2	60,95	88,93
DQO (mg/L)	10200	2020	----

Exclusivamente con la modificación de pH, el sobrenadante ya contiene una claridad a pH igual a 10 y 11 mucho mayor que la que contiene el alimento. Dentro de estos dos casos, el caso de obtener el sobrenadante a pH igual a 10 o 11, en la Tabla 10.15 se puede ver que el valor de turbidez del sobrenadante es menor a pH igual a 10 y además la cantidad de sosa a usar es menor, por lo que es normal elegir la opción de subir el pH a un valor de 10.

Con estos valores que se han obtenido, finalmente se decide llevar la depuración del agua residual a partir de la modificación de pH y su posterior precipitación, ya que la adición de coagulante y floculante tiene muchos inconvenientes económicos para el tratamiento de estas aguas y podría poner en peligro el equipo de membranas debido a que el exceso de floculante y coagulante podría producir la obstrucción de la membrana.

10.4.- CARACTERIZACIÓN PREVIA AL ENSAYO DE ULTRAFILTRACIÓN

Como se ha dicho en el apartado anterior la opción seleccionada como tratamiento físico-químico es la modificación inicial de pH hasta 5 y, posteriormente, subir el pH hasta 10, por lo tanto se va a proceder a caracterizar el sobrenadante en cada caso: alimento (pH inicial), pH 5 y pH 10.

Experiencia 1

Para el sobrenadante a pH inicial los resultados son:

Tabla 10.16 Caracterización sobrenadante muestra 4 (Salada).

	Turbidez (NTU)	pH	Λ (ms/cm)
Muestra	223	8,1	76,3

Tabla 10.17 Procedimiento para el cálculo STV y SSI.

	Peso Crisol (gr)	Peso Crisol + 50ml (gr)	Peso crisol + 50 ml (estufa) (gr)	Peso crisol + 50 ml (mufla) (gr)
Muestra 1	45,281	96,393	50,059	47,895
Muestra 2	51,143	102,864	55,151	53,791

Entonces con esto se puede obtener los valores de STV, STI y ST:

Tabla 10.18 Resultados STV y STI

	STI (gr)	STV(gr)	ST (gr)	[STI] (gr/l)	[STV] (gr/l)	[ST] (gr/l)
Muestra 1	2,614	2,164	4,778	52,28	43,28	95,56
Muestra 2	2,648	1,36	4,008	52,96	27,2	80,16
Media	2,631	1,762	4,393	52,62	35,24	87,86

Experiencia 2

Sobrenadante obtenido una vez disminuido el pH a 5.

Tabla 10.19 Caracterización sobrenadante de la muestra 4 a pH igual a 5.

Muestra 1	Turbidez (NTU)	pH	Λ (ms/cm)
V30	428,7	5,08	75,5
V60	396,4	5,1	74,8
Muestra 2	Turbidez (NTU)	pH	Λ (ms/cm)
V30	404,9	5,25	74,7
V60	394,7	5,27	75,5

Tabla 10.20 Procedimiento para el cálculo de STV y STI.

Muestra 1	Peso Crisol (gr)	Peso Crisol + 50ml (gr)	Peso crisol + 50 ml (estufa) (gr)	Peso crisol + 50 ml (mufla) (gr)
V30	38,4083	77,386*	42,239	40,375
V60	47,0011	98,614	51,153	49,575
Muestra 2	Peso Crisol (gr)	Peso Crisol + 50ml (gr)	Peso crisol + 50 ml (estufa) (gr)	Peso crisol + 50 ml (mufla) (gr)
V30	33,097	84,443	37,453	35,646
V60	42,676	93,327	46,885	45,205

*Debido a que el volumen introducido en ese crisol es de 39 ml.

Entonces con esto se puede obtener los valores de STV y SSI:

Tabla 10.21 Resultados STV y STI.

Muestra 1	STI (gr)	STV(gr)	[STI] (gr/l)	[STV] (gr/l)
V30	1,966	1,864	39,33	37,28
V60	2,573	1,578	51,48	31,56
Muestra 2	STI (gr)	STV(gr)	[STI] (gr/l)	[STV] (gr/l)
V30	2,549	1,807	50,98	36,14
V60	2,529	1,680	50,58	33,60

Ahora de la última tabla se realiza la media entre las dos V30 y V60:

Tabla 10.22 Media de resultados STV y STI.

Muestra	STI (gr)	STV(gr)	[STI] (gr/l)	[STV] (gr/l)
V30	2,258	1,835	45,15	36,71
V60	2,551	1,629	51,03	32,58

Experiencia 3

Esta experiencia realiza la caracterización del sobrenadante una vez incrementado el pH de 5 a 10.

Tabla 10.23 Caracterización sobrenadante de la muestra 4 a pH igual a 10.

Muestra 1	Turbidez (NTU)	pH	Λ (ms/cm)	DQO(mg/L)
V30	157	10	70,2	5000
V60	130	9,9	70,7	4820
Muestra 2	Turbidez (NTU)	pH	Λ (ms/cm)	DQO
V30	168	10,2	71,1	----
V60	142	10,1	70,6	----

Tabla 10.24 Procedimiento para el cálculo de STV y SSI.

Muestra 1	Peso Crisol (gr)	Peso Crisol + 50ml (gr)	Peso crisol + 50 ml (estufa) (gr)	Peso crisol + 50 ml (mufla) (gr)
V60	45,333	95,668	47,816	47,618

Tabla 10.25 Resultados STV y STI.

Muestra	STI (gr)	STV(gr)	[STI] (gr/l)	[STV] (gr/l)
V60	2,285	0,198	45,70	3,96

Finalmente se va a presentar una tabla resumen donde se puede comparar la cantidad de STI, STV en el agua a los distintos pH:

Tabla 10.26 Resumen de resultados.

	STI (gr)	STV(gr)	[STI] (gr/l)	[STV] (gr/l)
Muestra (pH=8,1)*	2,631	1,762	52,62	35,24
Muestra (pH=5) V30	2,258	1,835	45,15	36,71
Muestra (pH=5) V60	2,551	1,629	51,03	32,58
Muestra (pH=10) V60	2,285	0,198	45,70	3,96

*Muestra inicial sin tratar

Como se puede observar en la Tabla 10.26, la concentración tanto de sólidos totales inorgánicos como sólidos totales volátiles disminuye una vez se pasa de pH inicial a pH 5 y cuando se pasa de pH igual a 5 a pH igual a 10.

Si se compara el rendimiento de eliminación que se obtiene una vez modificado el pH a 5 y si además de modificarlo a 5 posteriormente subes el pH a 10 se obtiene:

Tabla 10.27 Rendimiento de eliminación.

	Muestra (pH=5) V60	Muestra (pH=10) V60
Eliminación (%) STV	7	88
Eliminación (%) STI	3	13

Este rendimiento de eliminación se ha calculado respecto los STV y STI de la muestra inicial a pH inicial. En la Tabla 10.27 se puede ver que por lo que respecta a los STV al aumentar el pH a 10 se produce una grande reducción de los STV, debido a la precipitación de proteínas. Por otro lado en los STI al disminuir el pH a 5 el rendimiento de eliminación que se obtiene es un valor pequeño, mientras que el rendimiento de eliminación una vez pasado a pH 10 aumenta a un 13%.

10.5.- ULTRAFILTRACIÓN

10.5.1.- Cálculo de la permeabilidad de la membrana.

En este apartado se muestran los valores de permeabilidad obtenidos, para la membrana de 10KDA y 150KDA, para diferentes condiciones de presión.

En primer lugar empieza con la membrana de 10 KDA:

Tabla 10.28 Cálculo del caudal de permeado ($\Delta P = 1$).

		10kDA		
$\Delta P = 1$	V (ml)	t (min)	Qp (ml/min)	Qpmed (ml/min)
	8	10	0,8	0,8
	8	10	0,8	

Tabla 10.29 Cálculo del caudal de permeado ($\Delta P = 2$).

		10kDA		
$\Delta P = 2$	V (ml)	t (min)	Qp (ml/min)	Qpmed (ml/min)
	15,2	10	1,52	1,5175
	15,15	10	1,515	

Tabla 10.30 Cálculo del caudal de permeado ($\Delta P = 3$).

		10kDA		
$\Delta P = 3$	V (ml)	t (min)	Qp (ml/min)	Qpmed (ml/min)
	10,5	5	2,1	2,1
	10,5	5	2,1	

Ya con el caudal de permeado y sabiendo el área efectiva de la membrana se puede obtener la densidad de flujo de permeado.

Am (m ²)	0,007
----------------------	-------

Tabla 10.31 Cálculo de la densidad de flujo.

	10kDA
	J_p (L/hr*m ²)
$\Delta P = 1$	6,857
$\Delta P = 2$	13,007
$\Delta P = 3$	18,000

Ahora se procede a realizar los mismos pasos con la membrana de 150 KDA:

Tabla 10.32 Cálculo del caudal de permeado ($\Delta P = 1$).

		150kDA		
$\Delta P = 1$	V (ml)	t (min)	Q_p (ml/min)	Q_{pmed} (ml/min)
	75	10	7,5	7,5
	75	10	7,5	

Tabla 10.33 Cálculo del caudal de permeado ($\Delta P = 2$).

		150kDA		
$\Delta P = 2$	V (ml)	t (min)	Q_p (ml/min)	Q_{pmed} (ml/min)
	246	10	24,6	24
	234	10	23,4	

Tabla 10.34 Cálculo del caudal de permeado ($\Delta P = 3$).

		150kDA		
$\Delta P = 3$	V (ml)	t (min)	Q_p (ml/min)	Q_{pmed} (ml/min)
	190	5	38	37,2
	182	5	36,4	

Ya con el caudal de permeado y sabiendo el área efectiva de la membrana se puede obtener la densidad de flujo de permeado.

Tabla 10.35 Cálculo de la densidad de flujo

	150kDA
	Jp (L/hr*m2)
$\Delta P = 1$	64,286
$\Delta P = 2$	205,714
$\Delta P = 3$	318,857

Ahora finalmente se debe de representar la densidad de flujo de permeado, frente al incremento de presiones:

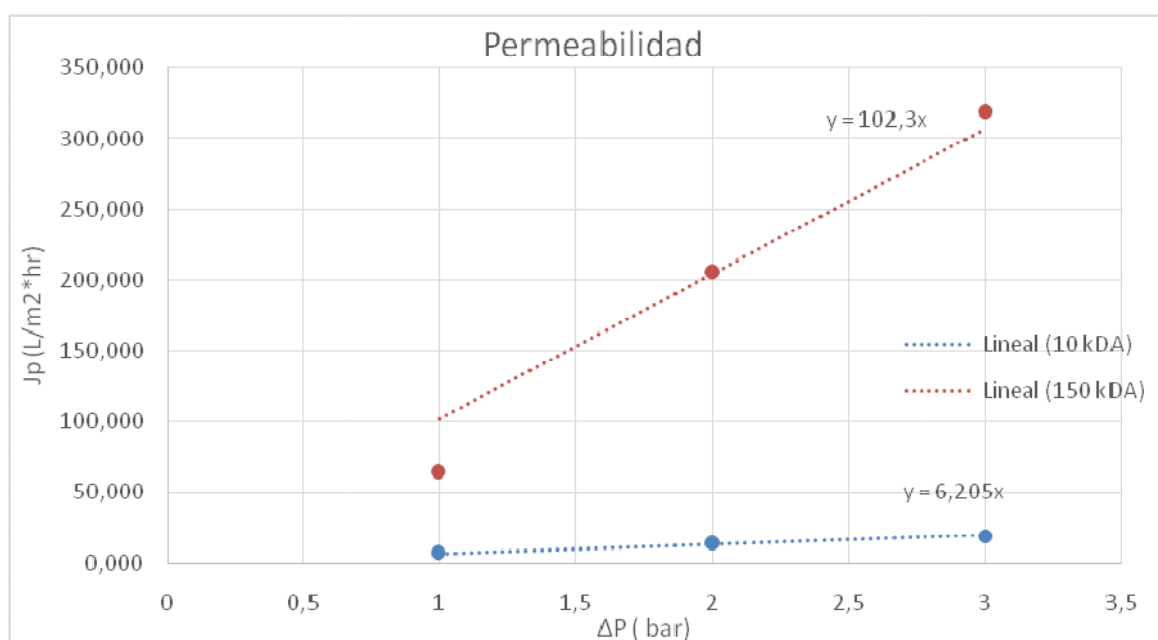


Figura 10.2 Ensayo de permeabilidad al agua destilada para las membranas de UF de 10 KDa Y 150 KDa.

Como se puede observar en la Figura 10.2, al comparar la densidad de flujo al agua para cada una de las membranas usadas, se puede apreciar que existe una gran diferencia entre ambas membranas y que esta diferencia es más grande medida que se incrementa la presión de trabajo. Por otro lado también se puede afirmar que la evolución de la densidad de flujo de permeado en las dos membranas sigue una tendencia lineal.

Para cada membrana, la pendiente de la recta es el valor del coeficiente de permeabilidad, k .

	10kDA
k (L/hr*m²*bar)	6,205

	150kDA
k (L/hr*m²*bar)	102,31

Como era obvio el coeficiente de permeabilidad es mayor en la membrana de 150 kDa, ya que el tamaño de poro es mayor por lo que se produce más cantidad de permeado.

10.5.2.- Caracterización del agua alimento

En la Tabla 10.36 se va a mostrar el agua alimento para el ensayo de ultrafiltración, que como se ha dicho anteriormente corresponde al sobrenadante de la Muestra 4 (salada) apH igual a 10.

Tabla 10.36 Caracterización muestra alimento a la ultrafiltración.

Parámetros	Muestra alimento ultrafiltración
pH	9,69
Conductividad (mS/cm)	63,7
Turbidez (NTU)	166,6
S.Suspendidos (gr/l)	1,24
DQO total (mg/l)	5000

10.5.3.- Evolución del flujo de permeado con el tiempo

En primer lugar se iba midiendo el volumen de permeado recogido en un tiempo determinado para obtener el caudal de permeado:

Tabla 10.37 Cálculo del caudal de permeado.

10kDA			
V (ml)	t (min)	Qp (ml/min)	Qp (l/hr)
4,9	5	0,98	0,059
9,3	10	0,93	0,056
8	10	0,8	0,048
8	10	0,8	0,048
7,5	10	0,75	0,045
7,5	10	0,75	0,045
7,5	10	0,75	0,045
15,5	20	0,77	0,047
15,4	20	0,77	0,046
15,2	20	0,76	0,046
19,2	25	0,76	0,046
18,5	25	0,74	0,044
22	30	0,73	0,044
21	30	0,7	0,042
21	30	0,7	0,042

Y posteriormente con el área efectiva ya se podía calcular la densidad de flujo y representarla respecto al tiempo:

Tabla 10.38 Densidad de flujo respecto al tiempo.

10kDA	
t (min)	J (l/m²*hr)
5	8,400
15	7,971
25	6,857
35	6,857
45	6,429
55	6,429
65	6,429
75	6,643
95	6,600
115	6,514
135	6,583
160	6,343
190	6,286
220	6,000
280	6,000

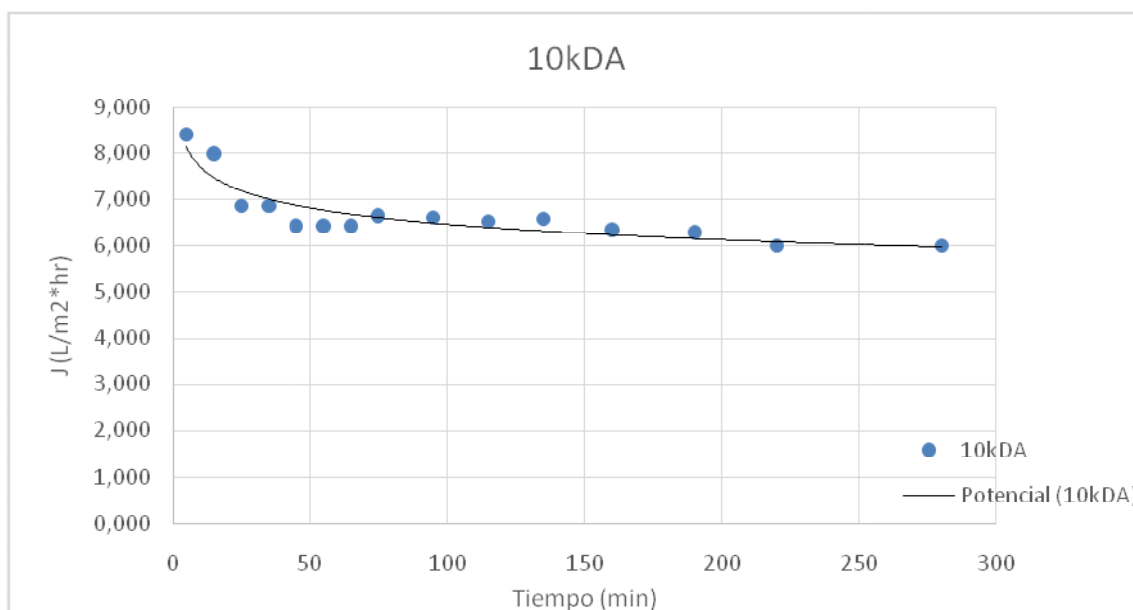


Figura 10.3 Densidad de flujo respecto al tiempo.

Ahora se va a llevar la misma exposición de resultados pero para el caso de la membrana de 150 KDa:

Tabla 10.39 Cálculo del caudal de permeado.

150kDA			
V (ml)	t (min)	Qp (ml/min)	Qp(l/hr)
25	4	6,250	0,375
49	10	4,900	0,294
43	10	4,300	0,258
39	10	3,900	0,234
37	10	3,700	0,222
35,5	10	3,550	0,213
35,5	10	3,550	0,213
35	10	3,500	0,21
70	20	3,500	0,210
66	20	3,300	0,198
64	20	3,200	0,192
94	30	3,133	0,188
90	30	3,000	0,180
86	30	2,867	0,172
84	30	2,800	0,168

Y posteriormente con el área efectiva ya se podía calcular la densidad de flujo y representarla respecto al tiempo:

Tabla 10.40 Densidad de flujo respecto al tiempo.

150kDA	
t (min)	J (l/m ² *hr)
4	53,571
14	42,000
24	36,857
34	33,429
44	31,714
54	30,429
64	30,429
74	30,000
94	30,000
114	28,286
134	27,429
164	26,857
194	25,714
224	24,571
254	24,000

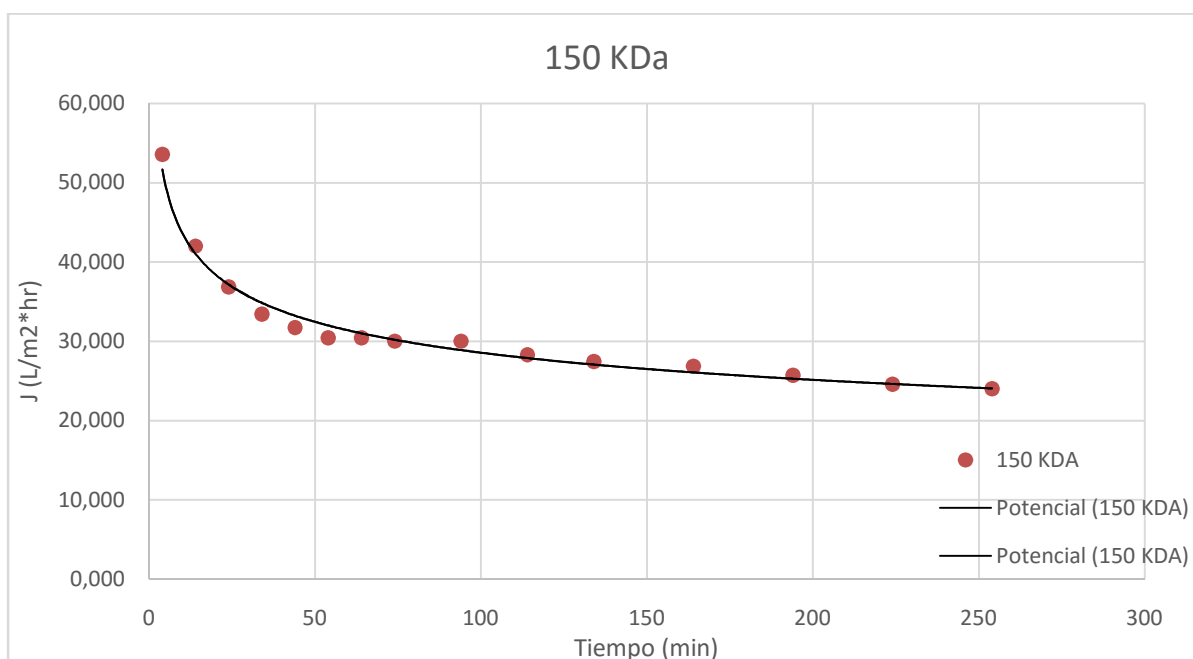


Figura 10.4 Densidad de flujo de permeado frente al tiempo para las membranas de UF.

De la Figura 10.3 y Figura 10.4 se extrae la conclusión de que como se puede observar en estas dos gráficas la evolución de la densidad de flujo respecto al tiempo va decreciendo de manera significativa hasta pasado un tiempo que se estabiliza. Este hecho se debe a que al mismo tiempo que el agua alimento va introduciéndose en la membrana, alguna cantidad permeando y otra en la corriente de rechazo, esta va acumulando una especie de torta que

tiene su origen en partículas existentes en el agua alimento, hasta que llega un punto que ya ocupa toda el área efectiva y la densidad de flujo se estabiliza.

10.5.4.- Caracterización del permeado

Se va a mostrar la caracterización el permeado obtenido sometiendo al agua alimento a ultrafiltración:

Tabla 10.41 Caracterización del alimento y permeado de la ultrafiltración.

Parámetros	Muestra alimento ultrafiltración	Permeado Ultrafiltración
pH	9,69	9,5
Conductividad (mS/cm)	63,7	52,2
Turbidez (NTU)	166,6	6,334
S.Suspendidos (gr/l)	1,24	0,32
DQO total (mg/l)	5000	2290

Para poder obtener conclusiones del método de ultrafiltración se comparará el permeado obtenido con la muestra alimento introducida. Los valores más destacables son en el caso de la turbidez el descenso de esta es significativo, por otro lado también ocurre un descenso en los sólidos en suspensión consiguiendo un rendimiento de eliminación del 74 % y finalmente también se consigue un rendimiento de eliminación de la DQO de un 54 %.

Se va a mostrar en la Figura 10.5 de forma visual el aspecto del permeado:

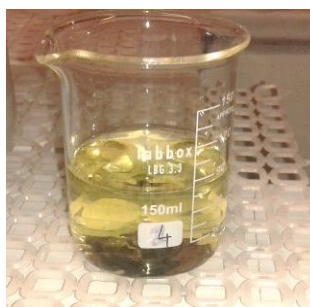


Figura 10.5 Muestra de permeado de la ultrafiltración.

10.6.- NANOFILTRACIÓN

En primer lugar, se procederá a calcular la densidad de flujo obtenida a partir de ensayo de nanofiltración. Para ello se tiene que tener en cuenta que se ha estimado el caudal de permeado a partir de la recogida de 200 ml de permeado en 30 minutos, es decir, esto nos da

un caudal de $0,4 \text{ l/hr}$. Entonces sabiendo el área efectiva, que tiene un valor de $0,0072 \text{ m}^2$, a partir de la Ecuación 8 se puede obtener un densidad de flujo de $55,5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

Como ya se ha dicho anteriormente el permeado recogido en la ultrafiltración fue el alimento de la etapa de la nanofiltración. Debido al poco volumen de permeado que se tenía del ensayo de ultrafiltración se optó exclusivamente por obtener una pequeña cantidad de permeado de nanofiltración para su posterior caracterización.

Tabla 10.42 Caracterización alimento y permeado nanofiltración.

Parámetros	Alimento nanofiltración	Permeado nanofiltración
pH	9,5	9,6
Conductividad (mS/cm)	52,2	35,6
Turbidez (NTU)	6,334	0,2
DQO total (mg/l)	2290	409

Es importante comentar que en el caso de nanofiltración es donde más reducción de la conductividad se obtiene. Por lo que respecta a la DQO se produce un rendimiento de eliminación del 82%. Los valores de los sólidos suspendidos no se han presentado ya que tienen un valor próximo a cero. En definitiva, estas serían las características del agua para su reutilización.

Por otro lado, los datos del agua utilizada en remojo de nuevo, en principio serían:

Tabla 10.43 Valores característicos para la utilización de agua en la etapa de remojo.

Conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1800
DQO (mg/L)	0
Turbidez (NTU)	0
SS (mg/L)	0
ST (mg/L)	0
pH	7

Todo esto es lo actual, claro está, habría que probar el agua de la nanofiltración. La conductividad del agua de permeado de nanofiltración es elevada y se tiene algo de DQO, esto podría causar algún que otro problema a la hora de reutilizar, por otro lado el pH elevado permitiría ahorrar productos alcalinos añadidos a esta fase. Es por ello que se debería llevar a cabo un estudio más exhaustivo sobre la posible reutilización del baño para agua de remojo con el fin de verificar su uso.

11.- DESCRIPCIÓN DE LA SOLUCIÓN ADOPTADA

El diseño seleccionado para el tratamiento y reutilización del agua residual procedente de la etapa de remojo en una industria de curtidos es el resultado de la realización de ensayos en el laboratorio y la discusión de los resultados obtenidos. A continuación se describe la solución adoptada para tratar un caudal de $100 \text{ m}^3/\text{d}$.

En primer lugar, el agua residual de la etapa de remojo es almacenada en un tanque aireado para ser bombeado posteriormente a la etapa de tratamiento físico-químico. El volumen de este tanque es pequeño ya que se pretende que el tiempo de residencia no sea elevado por la materia orgánica que contiene este tipo de agua residual. En concreto el volumen es de $33,5 \text{ m}^3$ y el tiempo de residencia de 8 horas. Posterior a este depósito se encuentra una válvula de regulación con el objetivo de dosificar la cantidad de agua y seguidamente una bomba para impulsarla.

El tratamiento físico-químico consiste en la modificación del pH en dos etapas. La primera se basa en la disminución a $\text{pH}=5$ con HCl, con una posterior precipitación. La bajada de pH se origina en un depósito con un volumen de $0,0347 \text{ m}^3$ para un tiempo de residencia de 0,5 minutos y conectado a éste se encuentra un depósito de HCl, de $1,05 \text{ m}^3$ y un tiempo de residencia de 1 semana, seguido de una bomba y válvula de regulación. Después de transcurrir el respectivo tiempo de residencia, llega a un tanque de sedimentación donde se da la precipitación. Este tanque tiene un volumen de $4,167 \text{ m}^3$ y el tiempo de residencia es de 1 hora. A continuación, el sobrenadante de esta etapa es sometido a una subida de pH con NaOH, hasta $\text{pH}=10$ para favorecer la precipitación de proteínas. La subida de pH tiene lugar en un depósito con un volumen de $0,026 \text{ m}^3$ y un tiempo de residencia de 0,5 minutos, y además para la adición de sosa es necesario un depósito donde distribuirla con un volumen de $1,05 \text{ m}^3$ y un tiempo de residencia de 1 semana. El resultado de esta etapa es una disminución del 80 % en la DQO y un sobrenadante mucho menos turbio con un valor de 70 NTU.

Por lo que respecta a la tecnología de membranas, es importante resaltar que este Trabajo Final de Grado tiene una parte de innovación al aplicarla en el agua procedente de la etapa de remojo. En primer lugar el sobrenadante de la etapa anterior se somete a una etapa de ultrafiltración, originándose un rendimiento de eliminación de la DQO aproximadamente de un 54% y una turbidez que ya se encuentra en un valor de 7 NTU. La superficie necesaria es de $108,645 \text{ m}^2$. Por ello, se ha seleccionado el módulo de membranas denominada "P200 Pleiade Modulo con 1.7 mm gasket P2060". Las condiciones de operación para esta etapa de UF son una presión de operación de 2 bar y un caudal de rechazo de 300 l/hr . A continuación, el permeado de la UF se somete a un proceso de nanofiltración empleando la membrana "NF270 de KOCH", con una configuración de arrollamiento en espiral. En la nanofiltración se necesita una superficie de membrana total de $37,31 \text{ m}^2$ con el objetivo de obtener el menor volumen de rechazo posible y la máxima cantidad de permeado. En concreto se ha diseñado dos carcassas en paralelo, albergando cada una un total de 6 módulos de membrana. El rechazo de cada módulo será el alimento para el siguiente. A la salida de los módulos la corriente de permeado se recoge para reutilizarla de nuevo en la etapa de remojo debido al contenido salino (iones monovalentes) que contiene, mientras que los rechazos se unen para entrar en

otro carcasa de NF con 6 módulos de membrana y así obtener el menor volumen de rechazo posible. Este proceso permite obtener un caudal de permeado de $49,205 \text{ m}^3/\text{d}$ y $8,159 \text{ m}^3/\text{d}$ de rechazo. El permeado obtenido tiene una turbidez mínima y una DQO inferior a 500 mg/L .

12.- DISEÑO DE LA INSTALACIÓN

En este apartado vienen especificados los cálculos que definen el diseño propuesto, que se puede observar en el apartado de Planos (nº2).

Se irán presentando la variedad de elementos que componen la instalación y definiendo sus dimensiones.

12.1.- DEPÓSITO DE ALMACENAMIENTO (D1)

La función del depósito de almacenamiento es almacenar el agua residual procedente de la etapa de remojo. A este depósito llega diariamente un caudal de $100 \text{ m}^3/\text{d}$. El tiempo de residencia en el tanque es de 8 horas. Por lo que se puede obtener el volumen del depósito de la siguiente manera:

$$V(\text{m}^3) = Q_{eD1} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{hr}} \right) * t(\text{hr}) \quad (\text{Ec. 9})$$

Siendo:

Q_{eD1} = el caudal de entrada al depósito

t = el tiempo de residencia

Por lo que teniendo:

$$Q_{eD} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{hr}} \right) = 4,167$$

$$t(\text{hr}) = 8$$

Se obtiene un volumen del depósito:

$$V(\text{m}^3) = 33,33$$

Se tomará un volumen de **$33,5 \text{ m}^3$** .

12.2.- DEPÓSITO MODIFICACIÓN A pH=5 (D2)

En este depósito se va suponer que el único caudal de entrada significativo es el que proviene del depósito de almacenamiento (D1) y se desprecia el caudal de entrada que procede del depósito de HCl. Se establece un tiempo de residencia de 5 minutos. Por lo que se puede calcular el volumen partiendo de la siguiente relación:

$$V(m^3) = Q \left(\frac{m^3}{hr} \right) * t(hr)$$

Y siendo:

$$Q_{eD2} \left(\frac{m^3}{hr} \right) = 4,167$$

$$t(hr) = 8,33 * 10^{-2}$$

Se obtiene un volumen del depósito:

$$V(m^3) = 0,347$$

Se tomará un volumen de **0,5m³**.

12.3.- DEPÓSITO HCl (D3)

Teniendo en cuenta que en los ensayos realizados a escala de laboratorio se añadía 15 ml/L de una disolución de HCl 1M y, teniendo en cuenta el caudal a tratar de 100 m³/d, se deberían añadir 1500 L/d. Sin embargo, para reducir el volumen se trabajará con una concentración mayor de 10M. En este caso, el caudal de la disolución a añadir es de 150 L/d. El tiempo de residencia estimado será de 1 semana. Por lo que aplicando la siguiente fórmula:

$$V(m^3) = Q \left(\frac{m^3}{hr} \right) * t(hr)$$

Y teniendo que:

$$Q_{HCl} \left(\frac{m^3}{hr} \right) = 6,25 * 10^{-3}$$

$$t(hr) = 168$$

Se obtiene un volumen del depósito:

$$V(m^3) = 1,05$$

Se dimensionará para un volumen de **2 m³**.

12.4.- TANQUE DE SEDIMENTACIÓN (T1)

Por lo que respecta al tanque de sedimentación, el caudal de entrada que se va a suponer es el caudal que procede del depósito de almacenamiento de agua residual de la etapa de remojo, ya que se ha despreciado el caudal adicionado de HCl. El tiempo de residencia en este tanque será de 1 hora. Los cálculos son:

$$V(m^3) = Q \left(\frac{m^3}{hr} \right) * t(hr)$$

Por lo que teniendo:

$$Q_{eT1} \left(\frac{m^3}{hr} \right) = 4,167$$

$$t(hr) = 1$$

Se obtiene un volumen del depósito:

$$V(m^3) = 4,167$$

Se dimensionará a un volumen de **5 m³**.

12.5.- DEPOSITO MODIFICACIÓN pH=10 (D4)

Tener en cuenta que para el cálculo del depósito donde se lleva la modificación a pH=10 (D4), es necesario calcular el caudal de salida del tanque de sedimentación (T1). Se va a estimar partiendo de la base de lo experimentado en el laboratorio que el caudal de fango corresponde a un 25% del caudal de entrada al T1 y por lo tanto el sobrenadante corresponde al 75% del caudal de entrada al T1.

$$Q_{Ft1} \left(\frac{m^3}{hr} \right) = 4,167 * 0,25 = 1,041$$

$$Q_{eD} \left(\frac{m^3}{hr} \right) = 4,167 * 0,75 = 3,125$$

En este depósito se va suponer que el único caudal de entrada significativo es el que proviene del tanque de sedimentación (T1) y se desprecia el caudal de entrada que procede del depósito de NaOH . Se establece un tiempo de residencia de 5 minutos. Por lo que se puede calcular el volumen partiendo de la siguiente relación:

$$V(m^3) = Q \left(\frac{m^3}{hr} \right) * t(hr)$$

Y siendo:

$$Q_{eD4} \left(\frac{m^3}{hr} \right) = 3,125$$

$$t(hr) = 8,33 * 10^{-2}$$

Se obtiene un volumen del depósito:

$$V(m^3) = 0,26$$

Se tomará un volumen de **0,5 m³**.

12.6.- DEPÓSITO NaOH (D5)

Teniendo en cuenta que en los ensayos realizados a escala de laboratorio con una concentración 0,5 M se añadían 15 ml/l con el caudal que se tiene de 100 m³/dia se debería de añadir 1500 l/dia. Pero si se utiliza una concentración de NaOH de 5 M en la instalación, el caudal sería de 150 l/dia El tiempo de residencia estimado será de 1 semana. Por lo que aplicando la siguiente fórmula:

$$V(m^3) = Q \left(\frac{m^3}{hr} \right) * t(hr)$$

Por lo que teniendo:

$$Q_{HCl} \left(\frac{m^3}{hr} \right) = 6,25 * 10^{-3}$$

$$t(hr) = 168$$

Se obtiene un volumen del depósito:

$$V(m^3) = 1,05$$

Se dimensionará a un volumen de **2 m³**.

12.7.- TANQUE DE SEDIMENTACIÓN (T2)

Por lo que respecta al tanque de sedimentación, el caudal de entrada corresponde al Q_{eD4} , ya que no se considera la adición de NaOH. El tiempo de residencia en este tanque será de 30 minutos. Los cálculos son:

$$V(m^3) = Q \left(\frac{m^3}{hr} \right) * t(hr)$$

Por lo que teniendo:

$$Q_{eT2} \left(\frac{m^3}{hr} \right) = 3,125$$

$$t(hr) = 0,5$$

Se obtiene un volumen del depósito:

$$V(m^3) = 1,562$$

Se dimensionará a un volumen de **2m³**.

12.8.- ETAPA DE ULTRAFILTRACIÓN

Cabe tener en cuenta que se debe de calcular el caudal de alimentación para la etapa de ultrafiltración, por lo que es necesario calcular el caudal de salida del tanque de sedimentación a pH=10. Se va a estimar, partiendo de la base de lo experimentado en el laboratorio, que el caudal de fango corresponde a un 10% del caudal de entrada al T1 y, por lo tanto, el sobrenadante corresponde al 90% del caudal de entrada al T1.

$$Q_{Ft2} \left(\frac{m^3}{hr} \right) = 3,125 * 0,10 = 0,312$$

$$Q_{eUltr} \left(\frac{m^3}{hr} \right) = 3,125 * 0,90 = 2,812$$

Para el dimensionamiento de la instalación de ultrafiltración es necesario determinar la superficie de la membrana necesaria. Para el cálculo de esta superficie de membrana es imprescindible conocer la densidad de flujo al permeado y el caudal de permeado.

Para el diseño se utilizará la densidad de flujo obtenida en la membrana de 150 KDA, ya que da un coeficiente de permeabilidad mucho mayor. En concreto se cogerá un valor de $22 \text{ L}/(\text{m}^2 * \text{hr})$ ya que es el valor de la densidad de flujo en el estado estacionario.

Se va a suponer que del caudal de alimento que entra en el módulo de ultrafiltración el 15% corresponderá al rechazo (Q_R) y el 85% al permeado ($Q_{p\text{-ultraf}}$).

$$\text{Superficie} = \frac{Q_p}{J_A}$$

Siendo:

$$Q_R = 2812 * 0,15 = 421,8 \frac{L}{hr}$$

$$Q_{p\text{-ultraf.}} = 2812 * 0,85 = 2390,2 \frac{L}{hr}$$

$$J_A = 22 \text{ L}/(\text{m}^2 * \text{hr})$$

Se obtiene una superficie de:

$$\text{Superficie} = \frac{Q_p}{J_A} = \frac{2390,2}{22} = 108,645 \text{m}^2$$

Se ha seleccionado una membrana de Orelis Environnement, en concreto una de tipo Pleiade que tienen una configuración plana. En la Figura 12.1 se muestra el catálogo de las membranas Pleiade de Orelis.

Modules		
Laboratory module	Quantity of plates	Membrane area in sqm
UFP 10	45 plates	5
Rayflow	2 plates	0.050
P2000 Pleiade Module with 1.7 mm gasket		
Quantity of plates maxi	Membrane area in sqm	
P2030	78 plates	27.3
P2060	168 plates	58.8
P2085	252 plates	88.2
P2000 Pleiade Module with 3 mm gasket		
Quantity of plates maxi	Membrane area in sqm	
P2030	60 plates	21
P2060	130 plates	45.5
P2085	200 plates	70
New module		
P2100	250 plates	87.5

Figura 12.1 Especificaciones membrana ultrafiltración (Fte: Orelis).

Teniendo en cuenta la superficie de membrana necesaria, se han seleccionado dos módulos de la denominada P2060. Con estos dos módulos se tendría un área total de 117,6 m², superior al área requerida de 108,645 m².

12.9.- NANOFILTRACIÓN

El permeado que se genera en el módulo de ultrafiltración es el caudal alimento de la etapa de nanofiltración con un valor de 2390,2 L/h. En la etapa de NF, el caudal alimento se divide en dos para ser introducido en dos etapas de NF en paralelo (línea 1 y línea 2). Cada etapa está formada por un contenedor o carcasa que alberga un total de 6 módulos de membranas las cuales tienen una configuración de arrollamiento en espiral. A la salida de cada carcasa el rechazo supone el 15% del caudal de entrada mientras que el permeado supone el 85%. Esto es así porque el rechazo de cada membrana es el alimento de la siguiente membrana. A continuación, las corrientes rechazo obtenidas en estas dos etapas en paralelo se mezclan y entran en otra etapa de nanofiltración (línea 3). Al igual que antes, este contenedor tiene dentro ubicadas 6 membranas de arrollamiento en espiral. De esta forma se

consigue concentrar al máximo la corriente rechazo y al mismo tiempo obtener el máximo permeado.

Aplicando las ecuaciones que se presentan a continuación se puede obtener el caudal de rechazo y caudal de permeado generado en el módulo de nanofiltración. Los cálculos serán idénticos para la líneas 1 y 2.

$$Q_{R-L1} = \left(\frac{Q_{p,ultraf}}{2} \right) * 0,85^6 \quad (\text{Ec. 10})$$

$$Q_{P-L1} = 0,15 * \sum_{i=1}^n 0,85^{(n-1)} * \left(\frac{Q_{p-ultraf}}{2} \right) \quad (\text{Ec. 11})$$

Y aplicando estas fórmulas se obtiene:

$$Q_{R-L1} = 450,73 \text{ L/hr}$$

$$Q_{R-L2} = 450,73 \text{ L/hr}$$

$$Q_{P-L1} = 744,37 \text{ L/hr}$$

$$Q_{P-L2} = 744,37 \text{ L/hr}$$

Finalmente para la línea 3, el alimento, será la suma del rechazo de la línea 1 y línea 2:

$$Q_{Alim- línea3} = Q_{R-L1} + Q_{R-L2} = 901,46 \text{ L/hr}$$

Y para obtener el rechazo y permeado que se produce, se opera con las ecuaciones anteriormente mencionadas:

$$Q_{R-L3} = (Q_{Alim- línea3}) * 0,85^6$$

$$Q_{P-L3} = 0,15 * \sum_{i=1}^n 0,85^{(n-1)} * (Q_{Alim-línea3})$$

Y sustituyendo los valores se obtiene:

$$Q_{R-L3} = 339,985 \text{ L/hr}$$

$$Q_{P-L3} = 561,475 \text{ L/hr}$$

En definitiva, el caudal de rechazo concentrado es igual a **339,985 L/hry** el caudal de permeado total, sumando el obtenido en las 3 líneas es igual a **2050,215 L/hr.**

Entonces una vez el agua ya ha atravesado la totalidad de la instalación, se va a calcular qué porcentaje del agua residual generada al día en la etapa de remojo, es capaz de volver a las condiciones óptimas para su reutilización en la etapa de remojo:

$$(\%)R = \frac{49,205 \frac{m^3}{\text{día}}}{100 \frac{m^3}{\text{día}}} = 49,2\%$$

Para el dimensionamiento de la instalación de nanofiltración es imprescindible el cálculo de la superficie de la membrana. Este valor se obtiene a partir del caudal de permeado requerido, citado anteriormente, y con el valor de la densidad de flujo $55,5 L/(m^2 \cdot h)$.

$$Superficie = \frac{Q_p}{J_A}$$

Se obtiene una superficie de:

$$Superficie = \frac{Q_p}{J_A} = \frac{2050,215}{55,555} = 37,31m^2$$

Ya con el área necesaria calculada, se va escoger que tipo de membrana se utiliza, observar las especificaciones:

Product Specifications

Product	Part Number	Active Area ft ² (m ²)	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
NF270-2540	149986	28 (2.6)	70 (4.8)	850 (3.2)	>97.0
NF270-4040	149987	82 (7.6)	70 (4.8)	2,500 (9.5)	>97.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm MgSO₄, 77°F (25°C) and 15% recovery at the pressure specified above.

2. Permeate flows for individual NF270-2540 elements may vary by -20% / +30%. NF270-4040 individual elements may vary -15% / +50%.

3. Developmental products available for sale.

Figura 12.2 Especificaciones membrana nanofiltración.

Se escogerá le membrana NF270-2540, ya que si se divide área total necesaria por dicha área se acerca más al número de módulos que se van a introducir, 18.

$$N^{\circ}módulos = \frac{\text{Área necesaria}}{\text{Área membrana}} = \frac{37,31}{2,6} = 14,35$$

Por lo que se trabajara como se ha dicho previamente con 18 módulos, ya que hay que adaptarse a los modelos comerciales y se conseguirá que las membranas no trabajen forzadas.

13.- CONCLUSIONES

En el presente Trabajo Final de Grado se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- El agua procedente de la etapa de remojo se caracteriza por la elevada conductividad, contiene una gran cantidad de materia orgánica con valores de DQO muy grandes y es alcalina con un pH superior a 7.
- Modificar el pH de la muestra inicial en dos etapas: primero reducir hasta pH=5 y, posteriormente, subir hasta pH=10, resulta un método eficaz para reducir el contenido en sólidos y favorecer la precipitación de las proteínas.
- Por lo que respecta al tratamiento físico-químico mediante la adición de coagulante y floculante no es un método viable, ya que necesita grandes cantidades de coagulante y floculante para la formación de flóculos y su posterior precipitación.
- El uso combinado de un tratamiento químico-físico a partir de la modificación de pH y un proceso de membranas, el cual incluye ultrafiltración y nanofiltración, permite obtener valores de DQO por debajo del límite establecido (500 mg/L) y una turbidez aproximadamente de cero.
- El permeado resultante de la nanofiltración podría volver a utilizarse para la etapa de remojo.
- El diseño de la instalación realizado para tratar el agua residual procedente de la etapa de remojo permite la reutilización del 50% del agua tratada.

14.- BIBIOGRAFÍA

[1] <http://www.leatherresource.com/history.html>

[2] Vallés Clemente, José Antonio. "Proyecto para la reducción de la concentración de sulfatos en las aguas industriales de una industria de curtidos aplicando tanto técnicas preventivas como correctivas (2004).

[3] Organizaciones de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación. "La economía mundial de los cueros, pieles, curtidos y calzados (1970)".

[4]<http://docplayer.es/11242499-Informe-medioambiental-y-social-la-industria-europea-del-curtido.html>.

[5] Acexpiel. "Spanishtanners".

[6] Lederpiel. "Balanza comercial de la piel: Febrero 2016".

[7] Galiana Aleixandre, M^a Vicenta. "Estudio experimental de minimización de la contaminación de efluentes de la industria de curtidos aplicando reutilización de baños residuales y tratamientos con procesos de membrana y biológicos (2010)"

[8] AdzetAdzet J.M. "Química técnica de tenería".

[9]Procesos en la industria de curtidos". Apuntes Máster Ingeniería Química.

[10] Nicolaisen, Bjarne. "Developments in membrane technology for water treatment" (2003).

[11] "Recuperación de proteínas del lactosuero mediante UF" (Práctica de laboratorio de Alimentos).

Otras fuentes consultadas:

- Bes Piá, M. Amparo. "Reutilización de aguas residuales de la industria textil aplicando conjuntamente tratamiento físico-químico y procesos de membranas. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia (2003).
- Anuario de la Piel. Consejo Español de la Piel.
- Koyuncu, I. Topacik, D. Wiesner, M.R. Factors influencing flux decline during nanofiltration of solution containing dyes and salts. *Water Research* 38 (2004) 432-440.
- González, M. Granada, J. Gutarbai, L. La tecnología de membranas en el tratamiento de aguas residuales. *Ingeniería Química* 29 (1997) 163-170.

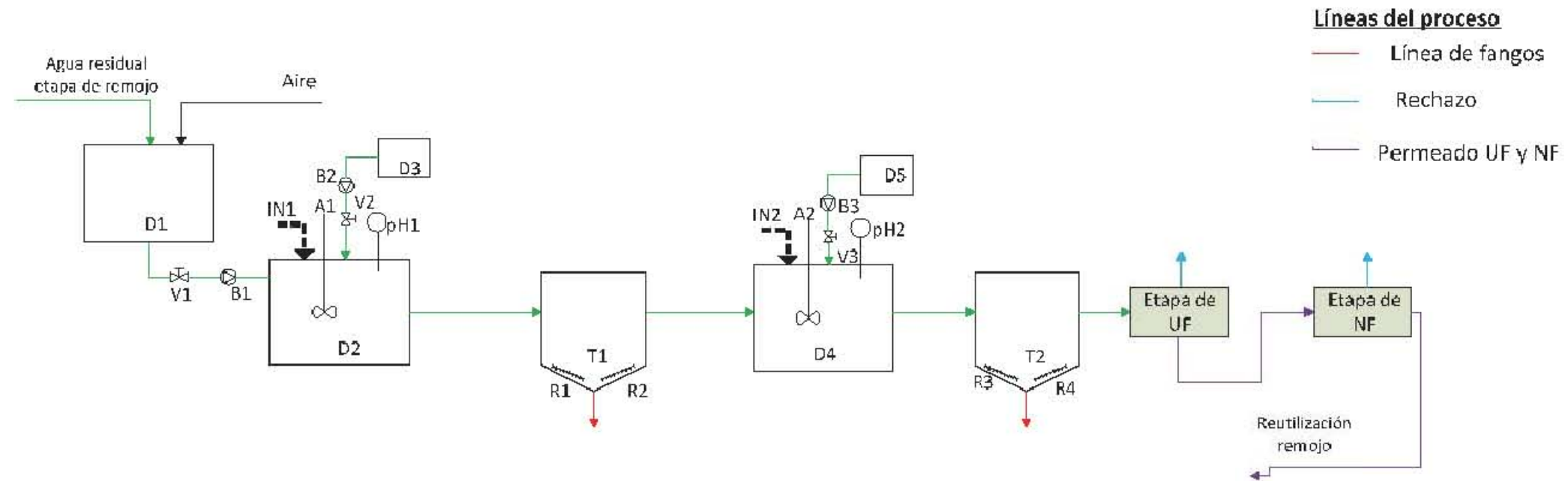
DOCUMENTO II

PLANOS

ÍNDICE DE PLANOS

1. DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL	0
2. DIAGRAMA DE FLUJO MEMBRANAS	2

1. DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL



LEYENDA

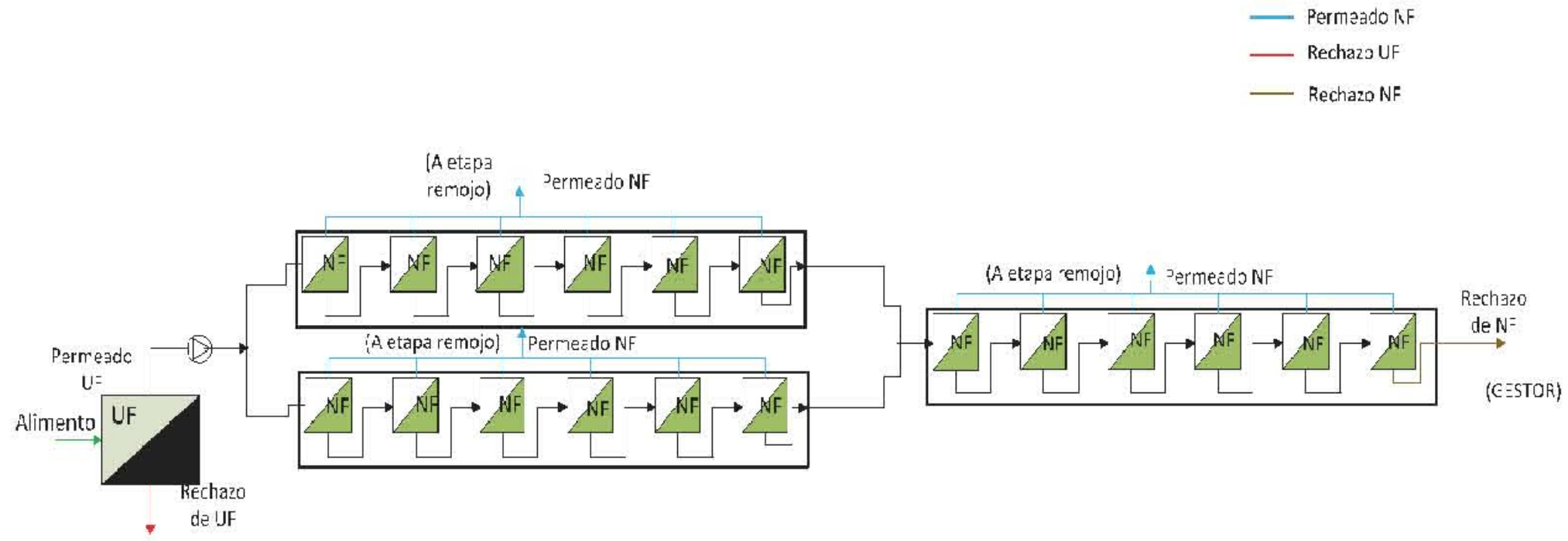
D1	Depósito de almacenamiento
D2	Depósito modificación a pH=5
D3	Depósito HCl
D4	Depósito modificación a pH=10
D5	Depósito NaOH
T1	Tanque de sedimentación
T2	Tanque de sedimentación
IN1	Indicador de nivel (D2)
IN2	Indicador de nivel (D4)
R1	Rascador (T1)
R2	Rascador (T1)
R3	Rascador (T2)
R4	Rascador (T2)

V1	Válvula de regulación
V2	Válvula de regulación
V3	Válvula de regulación
B1	Bomba
B2	Bomba
B3	Bomba
A1	Agitador (D2)
A2	Agitador (D4)
pH1	pH-metro (D2)
pH2	pH-metro (D4)

PLANO	DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL	
FECHA	4 de Julio 2016	
DISEÑADO	Alberto Pardo Delgado	
COMPROBADO		
REFERENCIA	ESCALA	NÚMERO
	--	1



2. DIAGRAMA DE FLUJO MEMBRANAS



Etapa UF	P200 Pleiade modulo con 1.7 mm gasket P2060
Etapa NF	NF270 de KOCH

PLANO	DIAGRAMA DE FLUJO UF Y NF	
FECHA	4 de Julio 2016	
DISEÑADO	Alberto Pardo Delgado	
COMPROBADO		
REFERENCIA	ESCALA	NÚMERO
	--	2



DOCUMENTO III

PRESUPUESTO

ÍNDICE DE PRESUPUESTO

1.- CUADRO DE PRECIOS Nº1: PRECIOS DE LOS JORNALES.....	4
1.1.- Laboratorio.....	4
1.2.- Instalación.....	4
2.- CUADRO DE PRECIOS Nº1: PRECIOS DE LOS MATERIALES.....	5
2.1.- Laboratorio.....	5
2.2.- Instalación.....	5
3.- CUADRO DE PRECIOS Nº1: PRECIOS DE LOS EQUIPOS.....	6
3.1.- Laboratorio.....	6
3.2.- Instalación.....	6
4.- PRESUPUESTO GENERAL.....	7
4.1.- Laboratorio.....	7
4.2.- Instalación.....	7

1.- CUADRO DE PRECIOS Nº1: PRECIOS DE LOS JORNALES

En primer lugar comentar que se va a calcular el presupuesto de la instalación que se muestra en el apartado de planos, y además el presupuesto referente al coste que conlleva realizar las experiencias que se han realizado en este TFG.

En el coste de los jornales de los distintos operarios se ha fijado e incluido con anterioridad los costes indirectos de mano de obra. De este modo, en el resto de cálculos realizados se incluirán todos los costes indirectos exceptuando los correspondientes a la mano de obra encargada.

1.1.- Laboratorio

			PRECIOS DE LOS JORNALES	
Denominación	Unidad	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio total (€)
Ingeniero Químico	Horas	300	10	3000
TOTAL MANO DE OBRA				3000

1.2.- Instalación

			PRECIOS DE LOS JORNALES	
Denominación	Unidad	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio total (€)
Especialista montaje membranas	Horas	60	35,38	2122,8
Oficial 1ª de Fontanería	Horas	70	37,26	2608,2
Peón ordinario	Horas	60	34,44	2066,4
Especialista electricidad	Horas	45	37,26	1676,7
TOTAL MANO DE OBRA				8474,1

Para la obtención de los valores de las manos de obra, se han consultado y contemplado los publicados en el "Convenio Colectivo de la Industria, la Tecnología y los Servicio del Sector del Metal de Valencia" para el periodo 2015-2016, dada la ubicación de las instalaciones del TFG.

2.- CUADRO DE PRECIOS Nº1: PRECIOS DE LOS MATERIALES

2.1.- Laboratorio

			PRECIOS DE LOS MATERIALES	
Denominación	Unidad	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio total (€)
Conos imhoff	Ud.	2	35,95	71,9
Crisoles	Ud.	5	7	35
Pipeta 50 ml	Ud.	2	32	64
Vaso precipitados 500ml	Ud.	10	8,84	88,46
Probetas 500 ml	Ud.	8	32,5	260
Micropipetas	Ud.	2	100	200
Vidrios de reloj	Ud.	10	50	500
Kit nitrogeno total	Ud.	1	94	94
Kit DQO	Ud.	1	58	58
Kit cloruros	Ud.	1	70	70
TOTAL MATERIALES				1441,36

2.2.- Instalación

Para el cálculo de algunos equipos presentes en el presupuesto, se ha buscado precios en un proyecto de 2005 y posteriormente se ha aplicado la variación acumulada de IPC desde 2005 hasta la actualidad.

			PRECIOS DE LOS MATERIALES	
Denominación	Unidad	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio total (€)
Depósito de almacenamiento (PRFV) 35.000 litros	Ud.	1	9700	9700
Depósito modificación Ph polietileno de alta densidad (0,5 m ³)	Ud.	2	500	1000
Tanque sedimentación cilíndrico vertical con fondo cónico (5 m ³)	Ud.	1	4380	4380
Tanque sedimentación cilíndrico vertical con fondo cónico (2 m ³)	Ud.	1	2940	2940
Depósito polietileno alta densidad (2 m ³)	Ud.	2	4090	8180
TOTAL MATERIALES				26200

3.- CUADRO DE PRECIOS Nº1: PRECIOS DE LOS EQUIPOS

3.1.- Laboratorio

			PRECIOS DE LOS EQUIPOS	
Denominación	Unidad	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio total (€)
Montaje de Filtración	Ud.	1	1600	1600
Equipo Espectrofotométrico HACH	Ud.	1	9000	9000
pH-metro móvil	Ud.	1	400	400
Conductímetro	Ud.	1	700	700
Turbidímetro	Ud.	1	4000	4000
Jar-test portátil	Ud.	1	2500	2500
Balanza de análisis	Ud.	1	1000	1000
Desecador	Ud.	1	518,24	518,24
Estufa	Ud.	1	1035	1035
Mufla	Ud.	1	4000	4000
Termoreactor	Ud.	1	4000	4000
Planta de ultrafiltración	Ud.	1	4500	4500
Planta de nanofiltración	Ud.	1	3500	3500
TOTAL PRECIO EQUIPOS				36753,24

La planta de ultrafiltración y nanofiltración se encontraría compuesta: Tanque de alimentación, filtro, bomba, válvula apertura del tanque, válvula de seguridad, manómetro, caudalímetro y membrana.

3.2.- Instalación

			PRECIOS DE LOS EQUIPOS	
Denominación	Unidad	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio total (€)
Bomba dosificadora	Ud.	4	1050,76	4203,04
Indicador electrónico nivel	Ud.	2	266,72	533,44
Medidor de pH con sonda	Ud.	2	430,54	861,08
Armario eléctrico de control	Ud.	1	4827,40	4827,41
Electroagitador de 1,5 kW	Ud.	2	2720,60	5441,20
Membrana nanofiltración arrollamiento en espiral	Ud.	18	300,00	5400,00
Modulo membrana UF P200 Pleiade	Ud.	1	2000	2000
Válvula de regulación	Ud.	3	200	600
TOTAL EQUIPOS				23866,17

4.- PRESUPUESTO GENERAL

El presupuesto total de ejecución material hace referencia al coste de las obras. Sobre dicho presupuesto se aplica los gastos generales, los impuestos y el beneficio industrial, dando como resultado el Presupuesto de ejecución por contrata.

4.1.- Laboratorio

PRESUPUESTO TOTAL	
Denominación	Coste (€)
Presupuesto de ejecución de material	41194,6
Gastos generales y cargas fiscales (13%)	5355,29
SUBTOTAL	46549,89
Beneficio Industrial (6%)	2792,99
Presupuesto de ejecución por contrata	49342,88
Proyecto y dirección de obras (7%)	3454,01
PRESUPUESTO TOTAL DE OBRAS	52796,88
IVA (21%)	11087,34
PRESUPUESTO TOTAL DE OBRAS	63884,22

4.2.- Instalación

PRESUPUESTO TOTAL	
Denominación	Coste (€)
Presupuesto de ejecución de material	58540,27
Gastos generales y cargas fiscales (13%)	7610,23
SUBTOTAL	66150,50
Beneficio Industrial (6%)	3969,03
Presupuesto de ejecución por contrata	70119,53
Proyecto y dirección de obras (7%)	4908,36
PRESUPUESTO TOTAL DE OBRAS	75027,89
IVA (21%)	15755,85
PRESUPUESTO TOTAL DE OBRAS	90783,74