



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

Dpto. Ingeniería Química y Nuclear

Programa de doctorado:

Tecnología de Membranas, Electroquímica y Medio

Ambiente, Seguridad Nuclear.

Presentado por:

M^aVicenta Galiana Aleixandre

Dirigido por:

Dr.D. José Antonio Mendoza Roca

Dra. Dña. Amparo Bes Pía

Valencia, octubre, 2010

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento:

A mis directores de Tesis José Antonio Mendoza y Amparo Bes Piá por su paciencia, apoyo y buenos consejos.

A la empresa Industrias del Curtido S.A., especialmente a D. Silvino Navarro, ya que sin su confianza y apoyo no hubiera sido posible la realización de esta Tesis.

Al Instituto Tecnológico INESCOP por su valiosa ayuda en consultas realizadas en especial a Vicente Segarra.

A todos mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear por todo el apoyo tanto a nivel técnico como personal, en especial a Beatriz, Alicia, Marién y Paco.

A todos mis compañeros de INCUSA y amigos sobretodo a Dolores, Alfonso, Aloy, Zaragoza, Elena, Reyes y Paco, por su dedicación y ayuda tanto a nivel técnico como personal.

Por último, me gustaría dedicar esta Tesis a toda mi familia y a Javi, su apoyo, paciencia y cariño día a día han sido imprescindibles para la realización de este trabajo.

Preámbulo

La presente Tesis Doctoral nace de la problemática existente en las industrias del sector de curtidos con los efluentes contaminados que generan. Dichos efluentes se caracterizan por poseer un intenso olor, color, pH alcalino, elevada conductividad y DQO.

El estudio se centra en el tratamiento de dichos efluentes contaminados aplicando una reutilización directa de baños residuales, una optimización del tratamiento físico-químico, un tratamiento biológico secuencial y un tratamiento con membranas tanto de nanofiltración como de ósmosis inversa, con el fin de obtener un agua que se pueda reutilizar como agua de alimento al proceso.

Mediante la reutilización directa se consigue una disminución de la contaminación en el vertido de agua residual del 32.5% en DQO, 55.9% en SO_4^{-2} , 61.5% en ST y una reducción del Cr^{+3} del 99.3%. El agua residual global una vez aplicadas las reutilizaciones se somete a tratamiento físico-químico obteniendo reducciones de un 44.2% en la DQO, reducción de aproximadamente el 99% de Cr^{+3} y 28.5% en ST. El agua del clarificado es tratada con un reactor biológico secuencial, obteniéndose valores de DQO de 500 mg/l. El sobrenadante obtenido es sometido a un proceso de membranas de ósmosis inversa y nanofiltración, dónde se espera obtener un agua con valores aptos para su reutilización en el proceso.

Las investigaciones llevadas a cabo en esta Tesis han sido posibles gracias a la colaboración de la empresa Industrias del Curtido, S.A. (INCUSA) y al apoyo económico recibido por parte del Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI). Dicha tesis se enmarca dentro del proyecto de investigación “Mejoras medioambientales en procesos de curtidos”, en la línea de investigación de Tratamiento de aguas residuales del Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM).

ÍNDICES

ÍNDICE GENERAL	
ÍNDICE GENERAL	I
ÍNDICE DE TABLAS	V
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
1. ANTECEDENTES	1
1.1. PROCESOS DE TENERÍA	1
1.1.1. Introducción	1
1.1.2. Características de las pieles utilizadas para curtición	3
1.1.3. Recepción y almacenamiento de las pieles	4
1.1.4. Procesos de ribera	5
1.1.5. Procesos de curtición	8
1.1.6. Procesos de neutralización, recurtición, tintura y engrase	10
1.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE TENERÍA	14
1.2.1. Introducción	14
1.2.2. Aguas alcalinas	14
1.2.3. Aguas ácidas	15
1.3. TRATAMIENTO CONVENCIONAL DE AGUAS RESIDUALES	18
1.3.1. Introducción	18
1.3.2. Tratamiento actual de aguas residuales de tenería	21
1.3.2.1. Pretratamiento y oxidación de sulfuros	21
1.3.2.2. Homogenización y tratamiento físico-químico	22
1.3.2.3. Tratamiento de fangos	22
1.4. REACTOR BIOLÓGICO SECUENCIAL Y SU APLICACIÓN A LAS AGUAS RESIDUALES DE CURTIDOS	23
1.4.1. Funcionamiento del SBR	24
1.4.1.1. Variables y parámetros de diseño	26
1.4.2. Aplicación del proceso SBR a aguas residuales industriales	29
1.4.3. Aplicación de SBR a aguas residuales de tenería	30

1.5. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA	31
1.5.1. Definición de membrana	31
1.5.2. Parámetros que definen los procesos de membranas	32
1.5.3. Presión osmótica	34
1.5.4. Clasificación de los procesos de membrana	35
1.5.5. Procesos de membrana impulsados por la diferencia de presión	42
1.5.6. Nanofiltración	43
1.5.7. Aplicaciones de la nanofiltración	43
1.5.8. Ósmosis inversa	45
1.5.9. Aplicaciones de la ósmosis inversa	46
1.5.10. Aplicación de membranas a aguas residuales de tenería	47
2. OBJETIVOS	53
3. METODOLOGÍA	55
3.1. MÉTODOS DE ANÁLISIS Y MEDIDA	55
3.1.1. Análisis para la caracterización del agua	55
3.1.2. Análisis para el control de los baños de cada fase del proceso de curtidos	76
3.1.3. Análisis del fango	77
3.1.4. Análisis de las propiedades de la piel	78
3.2. METODOLOGIA DE LAS ACCIONES LLEVADAS A CABO	83
3.2.1. Análisis de las aguas residuales de las diferentes fases del proceso	86
3.2.2. Metodología de reutilización directa	86
3.2.2.1. Reutilización de los baños residuales de pelambre-calero en remojo	87
3.2.2.2. Reutilización de los baños residuales de píquel	89
3.2.2.3. Reutilización de los baños residuales de curtición	90
3.2.2.4. Reutilización de baños residuales de recurtición, tinturas y engrase	92
3.2.2.5. Análisis después de la aplicación de la reutilización	93
3.2.3. Metodología de la optimización del tratamiento físico-químico	94

3.2.4. Metodología de la aplicación del SBR	98
3.2.4.1. Estudio para la determinación del tiempo de retención hidráulico (TRH) adecuado (E1)	100
3.2.4.2. Estudio de la eliminación del tratamiento físico-químico previo (E2)	100
3.2.4.3. Estudio del efecto de la reducción del pH (E3)	101
3.2.5 Metodología de la aplicación de membranas	102
3.2.5.1. Estudio de la permeabilidad al agua	103
3.2.5.2. Ensayos con la membrana de nanofiltración	103
3.2.5.3. Ensayos con la membrana de ósmosis inversa	104
3.3. EQUIPOS Y PLANTA PILOTO	105
3.3.1. Bombos de laboratorio	105
3.3.2. Equipo de “jar test”	105
3.3.3. Planta piloto de SBR	107
3.3.4. Microscopio óptico	108
3.3.5. Planta piloto de nanofiltración y ósmosis inversa	109
3.3.6. Membranas	111
4. RESULTADOS	113
4.1. ANÁLISIS DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA TENERIA	113
4.1.1. Comparación analítica de las aguas residuales generadas en la tenería	113
4.2. RESULTADOS DE LA REUTILIZACIÓN DIRECTA	119
4.2.1. Reutilización de los baños residuales de pelambre-calero en el remojo	119
4.2.2. Reutilización de los baños residuales de píquel	128
4.2.3. Reutilización de los baños residuales de curtición	135
4.2.4. Reutilización de los baños residuales de tinturas, engrase y recurtición	141
4.2.5. Comparación de la contaminación en las distintas fases del proceso de curtidos sin aplicar y aplicando la reutilización directa	144
4.3. OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DEL AGUA RESIDUAL DE CURTIDOS	151
4.3.1. Selección del coagulante y su concentración óptima	151

4.3.2. Selección del pH de adición óptimo	158
4.3.3. Selección de la concentración óptima de floculante	164
4.3.4. Aplicación del tratamiento físico-químico optimizado a nivel industrial	172
4.4. TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL PROCEDENTE DEL TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO MEDIANTE SBR	175
4.4.1. Estudio para la determinación del tiempo de retención hidráulico adecuado	176
4.4.2. Estudio de la eliminación del tratamiento físico-químico previo (E2)	183
4.4.3. Estudio del efecto de la reducción del pH (E3)	193
4.5. RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE MEMBRANAS	201
4.5.1. Ensayos de permeabilidad al agua desionizada	201
4.5.2. Caracterización del agua alimento	202
4.5.3. Ensayos con la membrana de nanofiltración	202
4.5.4. Ensayos con la membrana de ósmosis inversa	208
5. CONCLUSIONES	213
BIBLIOGRAFÍA	217
NOTACIÓN	225
RESÚMEN	229
RESUM	231
ABSTRACT	233

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Composición de una piel de vacuno recién desollada	4
Tabla 1.2. Generación de contaminantes en agua residual en kilogramos por Tn de piel salada	16
Tabla 1.3. Participación de cada grupo de operaciones en % sobre el total	17
Tabla 1.4. Cantidades de agua empleadas por tonelada de piel bruta	17
Tabla 1.5. Operaciones de membrana relevantes en el tratamiento de agua	36
Tabla 1.6. Principales materiales de los procesos gobernados por la presión	42
Tabla 1.7. Presión aplicada y flux de permeado producido en los procesos de membrana	43
Tabla 3.1. Ensayos de reutilización de los baños residuales de pelambre-calero en remojo	87
Tabla 3.2. Valores mínimos de los parámetros objetivos a considerar en la calidad de las pieles acabadas	88
Tabla 3.3. Ensayos de reutilización de los baños residuales de píquel	89
Tabla 3.4. Ensayos de reutilización de los baños residuales de curtición	91
Tabla 3.5. Ensayos de reutilización de los baños residuales de recurtición, tintura y engrase	92
Tabla 3.6. Volumen de agua residual de las diferentes fases del proceso de curtidos	93
Tabla 3.7. Concentración de las disoluciones para los coagulantes y su preparación	95
Tabla 3.8. Modelo de tabla para la recogida de datos	96
Tabla 3.9. Condiciones de operación en el ensayo 1 (E1)	101
Tabla 3.10. Condiciones de operación en el ensayo 2 (E2)	101
Tabla 3.11. Condiciones de operación en el ensayo 3 (E3)	101
Tabla 3.12. Características de la batería de bombos del laboratorio	105
Tabla 3.13. Características de la membrana DURASLICK NF 2540	111
Tabla 3.14. Características de la membrana DURASLICK OI 2540	111

Tabla 4.1. Caracterización del agua a tratar	151
Tabla 4.2. Resultados de la aplicación del coagulante RZ y 4 mg/l de floculante	152
Tabla 4.3. Resultados de la aplicación del coagulante F144 y 4 mg/l de floculante	154
Tabla 4.4. Resultados de la aplicación del coagulante PA y 4 mg/l de floculante	155
Tabla 4.5. Resultados de la aplicación del coagulante CF y 4mg/l de floculante	157
Tabla 4.6. Concentración de coagulante óptima	158
Tabla 4.7. Efecto del pH de adición sobre el coagulante RZ (400 mg/l RZ y 4 mg/l de floculante)	159
Tabla 4.8. Efecto del pH de adición sobre el coagulante F144 (200 mg/l F144 y 4 mg/l de floculante)	160
Tabla 4.9. Efecto del pH de adición sobre el coagulante PA (200 mg/l PA y 4 mg/l de floculante)	161
Tabla 4.10. Efecto del pH de adición sobre el coagulante CF (100 mg/l CF y 4 mg/l de floculante)	163
Tabla 4.11. Concentración de coagulante óptimo y pH de adición	164
Tabla 4.12. Efecto de la concentración de floculante sobre el coagulante RZ (400 mg/l RZ y pH 9)	164
Tabla 4.13. Efecto de la concentración de floculante sobre el coagulante F144 (200 mg/l F144 y pH 9)	165
Tabla 4.14. Efecto de la concentración de floculante sobre el coagulante PA (200 mg/l PA y pH 9)	167
Tabla 4.15. Efecto de la concentración de floculante sobre el coagulante CF (100 mg/l CF y pH 9)	169
Tabla 4.16. Concentraciones óptimas y pH óptimos de los diferentes coagulantes y floculante	170
Tabla 4.17. Análisis obtenido tras la aplicación de concentraciones óptimas y pH óptimos de los diferentes coagulantes y floculante	171
Tabla 4.18. Carga másica y edad del fango en los reactores (E1)	182
Tabla 4.19. Mediadas de nitrógeno (E2)	186
Tabla 4.20. Carga másica y edad de fango en los reactores (E2)	190
Tabla 4.21. Medidas de nitrógeno (E3) (Muestra del 29-02-2008)	196
Tabla 4.22. Coeficiente de permeabilidad de las membranas ensayadas	201
Tabla 4.23. Caracterización del agua clarificada procedente del SBR (sin filtrar)	202

Tabla 4.24. Comparación entre la calidad del agua de la planta para el tratamiento de pieles y el permeado de NF	207
Tabla 4.25. Comparación entre el agua utilizada en planta para el tratamiento de pieles y el permeado de ósmosis inversa	212

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Proceso productivo de curtidos	2
Figura 1.2. Diagrama de flujo de los procesos realizados en una tenería	13
Figura 1.3. Etapas de un ciclo de un SBR	25
Figura 1.4. Variables relacionadas con el volumen	26
Figura 1.5. Esquema de funcionamiento de una membrana	31
Figura 1.6. Proceso de presión osmótica	34
Figura 1.7. Proceso de ósmosis inversa	35
Figura 1.8. Tipos estructurales de membranas asimétricas	39
Figura 1.9. Módulo de arrollamiento en espiral	41
Figura 1.10. Módulo de fibra hueca	41
Figura 3.1. pH-metro de sobremesa	56
Figura 3.2. Conductímetro	57
Figura 3.3. Turbidímetro	58
Figura 3.4. Montaje de filtración de sólidos en suspensión	61
Figura 3.5. Punto final de la determinación del óxido de cromo III	70
Figura 3.6. Equipo calefactor para análisis de la DQO	73
Figura 3.7. Espectrofotómetro y termoreactor de la DQO	75
Figura 3.8. Dimensiones probeta de tracción	79
Figura 3.9. Dinamómetro	80
Figura 3.10. Probetas de desgarro	81
Figura 3.11. Aparato para medir la elasticidad de la flor	82
Figura 3.12. Fijación de la probeta de elasticidad al aparato de tracción	83
Figura 3.13. Diagrama de flujo del estudio	85
Figura. 3.14. Reutilización de los baños residuales de pelambre-calero en remojo	88
Figura 3.15. Reutilización de los baños residuales de píquel	90
Figura 3.16. Reutilización de los baños residuales de cromo	91
Figura 3.17. Reutilización de los baños residuales de recurtición, tinturas y engrase	93
Figura 3.18. Batería de bombitos del laboratorio	105
Figura 3.19. Equipo “jar test”	106

Figura 3.20. Conos Imhoff	106
Figura 3.21. Planta piloto de SBR con dos reactores en paralelo	107
Figura 3.22. Microscopio óptico	108
Figura 3.23. Esquema de la planta de laboratorio	109
Figura 3.24. Planta experimental de NF y OI	110
Figura 4.1. Conductividad de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos	113
Figura 4.2. pH de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos	114
Figura 4.3. DQO de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos	115
Figura 4.4. Concentración de sulfatos de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos	115
Figura 4.5. Sólidos totales, inorgánicos y orgánicos de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos	116
Figura 4.6. Cromo trivalente de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos	117
Figura 4.7. % DQO aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos	117
Figura 4.8. % Sulfatos aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos	117
Figura 4.9. % Cromo aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos	118
Figura 4.10. % ST aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos	118
Figura 4.11. % SI aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos	118
Figura 4.12. % SO aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos	118
Figura 4.13. Evolución temporal de la densidad en la fase del remojo	119
Figura 4.14. Evolución temporal de la alcalinidad en la fase del remojo	119
Figura 4.15. Evolución temporal del pH en la fase del remojo	120
Figura 4.16. Conductividad del agua residual de remojo y pelambre antes y después de la reutilización del pelambre en el remojo	121
Figura 4.17. pH del agua residual de remojo y pelambre antes y después de la reutilización del pelambre en el remojo	121
Figura 4.18. DQO del agua residual de remojo y pelambre antes y después de la reutilización del pelambre en el remojo	122
Figura 4.19. Sulfatos del agua residual de remojo y pelambre antes y después de la reutilización del pelambre en el remojo	122

Figura 4.20. Sólidos del agua residual de remojo y pelambre antes y después de la reutilización del pelambre en el remojo	123
Figura 4.21. Características subjetivas de la piel en la reutilización del baño de pelambre en remojo	124
Figura 4.22. Probeta durante el ensayo de tracción en la reutilización del baño de pelambre en el remojo	124
Figura 4.23. Ensayos de tracción en la reutilización del baño de pelambre en remojo	125
Figura 4.24. Probetas tras el ensayo de tracción en la reutilización del baño de pelambre en remojo	125
Figura 4.25. Probeta durante el ensayo de desgarro en la reutilización del baño de pelambre en el remojo	126
Figura 4.26. Ensayos de desgarro en la reutilización del baño de pelambre en remojo	126
Figura 4.27. Probeta durante el ensayo de elasticidad en la reutilización del baño de pelambre en el remojo	127
Figura 4.28. Ensayos de elasticidad en la reutilización del baño de pelambre en remojo	127
Figura 4.29. Evolución temporal de la densidad del baño de píquel en las tres experiencias de reutilización	128
Figura 4.30. Conductividad antes y después de reutilizar el baño de píquel	129
Figura 4.31. pH antes y después de reutilizar el baño de píquel	130
Figura 4.32. DQO antes y después de reutilizar el baño de píquel	130
Figura 4.33. Sulfatos antes y después de reutilizar el baño de píquel	131
Figura 4.34. Sólidos antes y después de reutilizar el baño de píquel	132
Figura 4.35. Características subjetivas de la piel en la reutilización del baño de píquel	132
Figura 4.36. Ensayos de tracción en la reutilización del baño de píquel	133
Figura 4.37. Ensayos de desgarro en la reutilización del baño de píquel	133
Figura 4.38. Probetas tras el ensayo de desgarro en la reutilización del baño de píquel	134
Figura 4.39. Ensayos de elasticidad en la reutilización del baño de píquel	134
Figura 4.40. Conductividad antes y después de reutilizar el agua residual de curtición	135
Figura 4.41. pH antes y después de reutilizar el agua residual de curtición	136
Figura 4.42. Concentración de DQO antes y después de reutilizar el agua residual de curtición	137
Figura 4.43. Concentración de Cromo III antes y después de reutilizar el agua residual de curtición	137

Figura 4.44. Concentración de Sulfatos antes y después de reutilizar el agua residual de curtición	138
Figura 4.45. Concentración de sólidos antes y después de reutilizar el agua residual de curtición	138
Figura 4.46. Características subjetivas de la piel en la reutilización del baño de curtición	139
Figura 4.47. Ensayos de tracción en la reutilización del baño de curtición	139
Figura 4.48. Ensayos de desgarro en la reutilización del baño de curtición	140
Figura 4.49. Ensayos de elasticidad en la reutilización del baño de curtición	140
Figura 4.50. Probetas tras el ensayo de elasticidad en la reutilización del baño de curtición	141
Figura 4.51. Características subjetivas de la piel obtenidas tras la reutilización de los baños de recurtición tintura y engrase	142
Figura 4.52. Ensayos de tracción con la reutilización de los baños de recurtición tintura y engrase	143
Figura 4.53. Ensayos de desgarro con la reutilización de los baños de recurtición tintura y engrase	143
Figura 4.54. Ensayos de elasticidad con la reutilización de los baños de recurtición tintura y engrase	144
Figura 4.55. Cantidad de DQO en las fases del proceso de curtidos: sin reutilización de baño y con reutilización directa	145
Figura 4.56. Cantidad de sulfatos en las fases del proceso de curtidos: sin reutilización de baño y con reutilización directa	146
Figura 4.57. Cantidad de sólidos totales en las fases del proceso de curtidos: sin reutilización de baño y con reutilización directa	146
Figura 4.58. Cantidad de sólidos inorgánicos en las fases del proceso de curtidos: sin reutilización de baño y con reutilización directa	147
Figura 4.59. Cantidad de sólidos orgánicos en las fases del proceso de curtidos: sin reutilización de baño y con reutilización directa	147
Figura 4.60. Cantidad de cromo III en el agua residual tras un proceso sin reutilización de baño y con reutilización directa	148
Figura 4.61. Cantidad de DQO y de sulfatos en el agua residual tras un proceso sin reutilización de baño y con reutilización directa	148

Figura 4.62. Cantidad de sólidos en el agua residual tras un proceso sin reutilización de baño y con reutilización directa	149
Figura 4.63. Influencia de la concentración del coagulante RZ sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante	153
Figura 4.64. Influencia de la concentración del coagulante RZ sobre el aspecto/color del sobrenadante	153
Figura 4.65. Influencia de la concentración del coagulante F144 sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante	154
Figura 4.66. Influencia de la concentración del coagulante PA sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante	156
Figura 4.67. Influencia de la concentración del coagulante CF sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante	157
Figura 4.68. Influencia del pH de adición sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (400 mg/l RZ y 4 mg/l Floculante)	159
Figura 4.69. Influencia del pH de adición sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (200 mg/l F144 y 4 mg/l Floculante)	160
Figura 4.70. Influencia del pH de adición sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (200 mg/l PA y 4 mg/l Floculante)	162
Figura 4.71. Influencia del pH de adición sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (100 mg/l CF y 4 mg/l Floculante)	163
Figura 4.72. Influencia de la concentración de floculante sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (400 mg/l RZ y pH 9)	165
Figura 4.73. Influencia de la concentración de floculante sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (200 mg/l F144 y pH 9)	166
Figura 4.74. Influencia de la concentración de floculante sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (200 mg/l PA y pH 9)	167
Figura 4.75. Apariencia del sobrenadante para el ensayo: 200 mg/l PA, pH 9 y concentración de floculante variable	168
Figura 4.76. Influencia de la concentración de floculante sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (100 mg/l CF y pH 9)	169
Figura 4.77. Apariencia del sobrenadante para el ensayo: 100 mg/l CF, pH 9 y concentración de floculante variable	170

Figura 4.78. Toneladas al año de DQO y sulfatos en el agua residual, aplicando la reutilización de baños y el tratamiento físico-químico	172
Figura 4.79. Toneladas al año de Cromo trivalente y sólidos totales en el agua residual, aplicando la reutilización de baños y el tratamiento físico-químico	173
Figura 4.80. Evolución de la DQO con el tiempo (E1)	176
Figura 4.81. Evolución de la SS con el tiempo (E1)	177
Figura 4.82. Evolución de la conductividad con el tiempo (E1)	178
Figura 4.83. Evolución de los SSLM con el tiempo en ambos reactores (E1)	179
Figura 4.84. Evolución de V_{30} con el tiempo (E1)	180
Figura 4.85. Fango activo del reactor 1 (E1). A la izquierda. Colonia de ciliado asociado a flóculos (Ciliado peritrico). A la derecha. Metazoo (nematodo)	181
Figura 4.86. Fango activo del reactor 2 (E1). A la izquierda arriba. Ciliado asociado a fango (ciliado peritrico). A la derecha arriba. Ciliado peritrico solo. Abajo tanto derecha como izquierda. Bacterias filamentosas	181
Figura 4.87. Evolución de la DQO con el tiempo (E2)	183
Figura 4.88. Evolución de los sólidos en suspensión con el tiempo (E2)	184
Figura 4.89. Evolución de la conductividad con el tiempo (E2)	185
Figura 4.90. Evolución de los SSLM con el tiempo en ambos reactores (E2)	187
Figura 4.91. Decantabilidad en los dos reactores (6-02-208). (E2)	187
Figura 4.92. Evolución de la V_{30} con el tiempo (E2)	188
Figura 4.93. Fango activo del reactor 1 (E2). A la derecha. Agrupaciones de Vorticella microstoma. A la izquierda. Nematodo. Abajo. Colonia de Vorticellas.	189
Figura 4.94. Fango activo del reactor 2 (E2). A la derecha. Nematodo. A la izquierda y abajo. Colonias de vorticellas microstomas	189
Figura 4.95. Flóculos con áreas con células vivas (verdes, flecha azul) y con células dañadas/muertas (rojas) flecha blanca, Reactor 1 (E2)	191
Figura 4.96. Flóculos con áreas con células vivas (verdes, flecha azul) y con células dañadas/muertas (rojas) flecha blanca. Reactor 2 (E2)	192
Figura 4.97. Evolución de la DQO con el tiempo (E3)	193
Figura 4.98. Evolución de los sólidos en suspensión con el tiempo (E3)	195
Figura 4.99. Evolución de la conductividad (E3)	195
Figura 4.100. Evolución de los SSLM en R1 y R2 con el tiempo (E3)	195
Figura 4.101. Evolución de la V_{30} con el tiempo (E3)	197

Figura 4.102. Flóculos con áreas con células vivas (verdes, flecha azul) y con células dañadas/muertas (rojas) flecha blanca. Reactor 1 (E3)	198
Figura 4.103. Flóculos con áreas con células vivas (verdes, flecha azul) y con células dañadas/muertas (rojas) flecha blanca. Reactor 2 (E3)	199
Figura 4.104. Permeabilidad al agua desionizada	201
Figura 4.105. Variación de la DP con el FCV en el ensayo de NF	203
Figura 4.106. Variación del DP con el tiempo para FCV=1, FCV=2.2 y FCV=3.67 en el ensayo de NF	203
Figura 4.107. Variación del rechazo de la conductividad frente al FCV en el ensayo de NF	204
Figura 4.108. Aspecto del alimento y del permeado de la membrana de NF	204
Figura 4.109. Variación del rechazo de iones sulfato y calcio frente al FCV en el ensayo de NF	205
Figura 4.110. Variación del rechazo de iones cloruro y sodio frente al FCV en el ensayo de NF	206
Figura 4.111. Variación del rechazo de DQO frente al FCV en el ensayo de NF	206
Figura 4.112. Variación de la DP con el FCV en el ensayo de OI	208
Figura 4.113. Variación del DP con el tiempo para FCV=1, FCV=1.58 y FCV=3.37 en el ensayo de OI	209
Figura 4.114. Variación del rechazo de la conductividad frente al FCV en el ensayo de OI	209
Figura 4.115. Aspecto del alimento y del permeado de la membrana de OI	210
Figura 4.116. Variación del rechazo de iones sulfato y calcio frente al FCV en el ensayo de OI	210
Figura 4.117. Variación del rechazo de iones cloruro y sodio frente al FCV en el ensayo de OI	211
Figura 4.118. Evolución del rechazo de DQO frente al FCV en el ensayo de OI	211

ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

1.1. PROCESOS DE TENERÍA

1.1.1. Introducción

Para conseguir reducir la contaminación generada y reutilizar agua y productos químicos en una tenería, es necesario conocer los procesos que se llevan a cabo en este tipo de industria.

El proceso de curtición de pieles de vacuno se compone de las siguientes etapas:

1. Recepción y almacenamiento de las pieles.
2. Trabajos de ribera: pre-remojo, remojo, pelambre-calero, recortado descarnado y dividido.
3. Procesos de curtición: desencalado, rendido o purga, piquelado, curtición y rebajado.
4. Tintura y engrase: neutralización, recurtición, tintura y engrase.
5. Secado: acondicionado y ablandado.
6. Operaciones previas al acabado: recorte, clasificación, esmerilado y desempolvado.
7. Acabado.

En la Figura 1.1., se puede observar la secuencia de estas etapas.

Según el tipo de piel y el producto final deseado, variará la forma en que se realicen las tareas o, incluso, podrá ser suprimida alguna de ellas. Seguidamente se desarrolla cada una de las etapas estudiadas en este trabajo (secado y acabado no son objeto de este trabajo de investigación) tras una breve introducción sobre la materia prima: la piel.

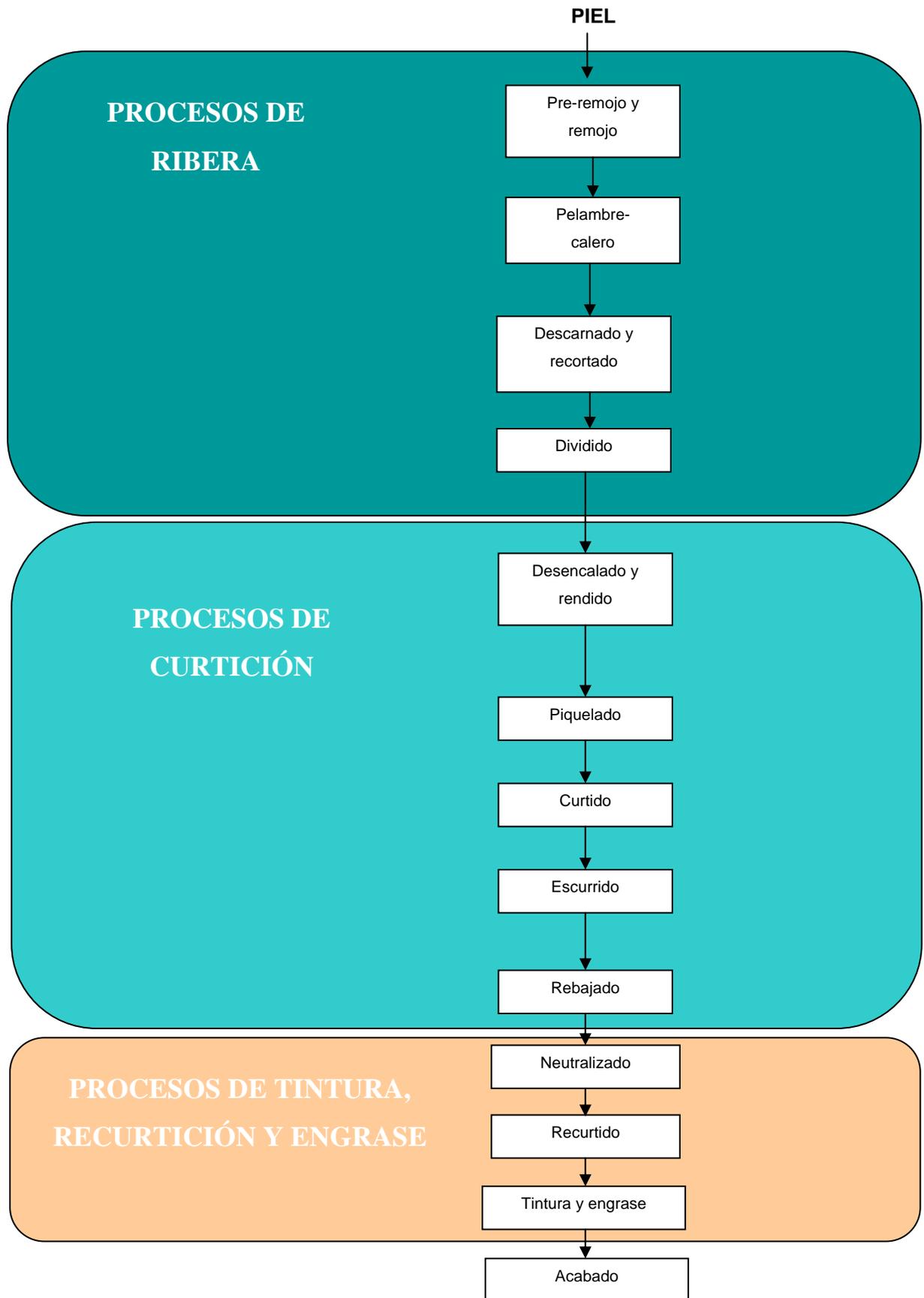


Figura 1.1. Proceso productivo de curtidos

1.1.2. Características de las pieles utilizadas para curtición

La piel es la capa externa del cuerpo de los animales. La estructura histológica de la piel varía con la especie, y dentro de ésta, también se presentan variaciones dependiendo de la raza del animal, región de procedencia y condiciones de crianza. A pesar de ello, la estructura de la piel es básicamente similar para los mamíferos tales como bovinos, ovinos y equinos. La piel presenta tres capas principales que van desde el exterior hacia dentro y son: epidermis, dermis o corium y tejido subcutáneo [1].

La epidermis es una capa delgada y estratificada que representa aproximadamente el 1% del espesor total de la piel en bruto. Esta capa, en la cual se encuentran el pelo y las glándulas sudoríparas, se elimina en la etapa de apelmbrado.

La dermis se sitúa inmediatamente por debajo de la epidermis separándose de ella mediante la membrana hialina, la cual forma una superficie pulida que constituye “la flor” del cuero acabado. Esta membrana presenta el típico poro o grano que es característico de cada tipo de animal. La dermis constituye la parte principal de la piel, representando su espesor el 84% del espesor total de la piel en bruto y es la parte aprovechable para la fabricación del cuero.

El tejido subcutáneo constituye aproximadamente el 15% del espesor total de la piel en bruto y es eliminado mecánicamente en los trabajos de ribera, en concreto en el descarnado.

Químicamente y de forma muy elemental puede decirse que la piel fresca que procede del desuello está formada por un retículo de proteínas fibrosas bañadas por un líquido acuoso que contiene proteínas globulares, grasas, sustancias minerales y orgánicas. La composición aproximada de una piel de vacuno recién desollada se recoge en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Composición de una piel de vacuno recién desollada [2]

Componente	Concentración (%)
Agua	64
Proteínas	33
Grasas	2
Sustancias minerales	0,5
Otras sustancias	0,5

Las pieles de los animales domésticos o salvajes que se obtienen posteriormente al desuello entran rápidamente en putrefacción produciendo alteraciones que les hace perder su valor comercial total o parcialmente.

El desuello se realiza en los mataderos, donde se separa la piel de la carne. Estas pieles posteriormente pasan a un tratamiento de conservación. Los sistemas de conservación de las pieles son:

- Salado: aproximadamente 30% de sal sobre el peso de piel.
- Secado.
- Salado-secado: combinación de las dos formas anteriores.

1.1.3. Recepción y almacenamiento de las pieles

La piel llega a la fábrica fresca o conservada. Lo primero que se hace es introducir las pieles en cámaras frigoríficas a unos 4°C. Mientras que la piel fresca no se puede dejar almacenada mucho tiempo antes de su entrada al proceso ya que se puede descomponer, la piel bruta salada puede permanecer en el almacén hasta un año.

Tras inspeccionar las pieles, se forman lotes de aproximadamente el mismo tamaño, peso y calidad, de forma que cada lote puede ser introducido en un bombo para su posterior tratamiento.

Las pieles saladas se sacuden manualmente, y de esta operación se puede aprovechar la sal recuperada. A continuación, se recortan las partes que no se van a curtir. Estas partes son trozos de piel de la cabeza, garras, cola, etc. que no se usan para cuero. Estos trozos de piel son asimilables a residuos sólidos urbanos ya que no son tóxicos, si bien pueden desprender malos olores cuando se disuelve la sal que los conserva. Estos residuos pueden ser aprovechados para la obtención de gelatinas, cola animal, etc., convirtiéndose así en subproductos.

1.1.4. Procesos de ribera

Es la etapa que presenta el mayor consumo de agua y su efluente presenta un elevado pH.

Los procesos que se llevan a cabo en esta etapa son los siguientes:

❖ **Pre-remojo y remojo**

Su objetivo es devolver a la piel su estado de hinchamiento natural y eliminar la suciedad (barro, sangre, estiércol, microorganismos) así como sustancias protéicas solubles y agentes de conservación.

El proceso de remojo consiste en realizar una humectación de las fibras de la piel deshidratada en el menor tiempo posible puesto que éste interrumpe el proceso de conservación y, por consiguiente, se favorece el ataque bacteriano ya que las bacterias precisan de agua para su reproducción. Un remojo malo o insuficiente puede ocasionar serios inconvenientes para los procesos siguientes, en la fabricación del cuero.

Las aguas residuales de esta operación presentan un alto contenido en materia orgánica y elevada salinidad pudiendo causar problemas de putrefacción con malos olores.

❖ **Pelambre-calero**

Entre los objetivos del *apelambrado o pelambre* podemos destacar los siguientes:

1. Quitar o eliminar de las pieles remojadas la lana o el pelo y la epidermis.
2. Favorecer un hinchamiento de la piel que promueva un aflojamiento de la estructura reticular.
3. Promover la acción química hidrolizante del colágeno que aumenta los puntos de reactividad en la piel, al mismo tiempo que la estructura sufre desmoronamiento en sus enlaces químicos.
4. Conversión de grasas en jabones y alcoholes por saponificación, las cuales, al ser más fácilmente solubles en agua, se facilita su eliminación.
5. Aumentar el espesor de la piel para poder ser descarnada y si es necesario para la definición del artículo final, también poder ser dividida.
6. Extracción y eliminación de las pieles de un grupo de proteínas y otros productos interfibrilares solubles en medio alcalino, o degradables por el efecto de la alcalinidad.

El pelo desprendido en este proceso ha de ser filtrado y de esta forma se separa de las aguas residuales. Este pelo puede ser aprovechado ya que es valorizable como abono agrícola. Las pieles no se deben dejar un tiempo excesivo en este baño, ya que de lo contrario el pelo sería atacado por el baño alcalino, lo disolvería y no podría separarse en el filtro. El pH de las pieles a la salida del baño es superior a 12. Por ello, tras escurrirse del baño, las pieles son sometidas nuevamente a unos lavados. Estas operaciones descritas hasta ahora se efectúan con agua a temperatura ambiente y se llevan a cabo en dos días.

El *calero* consiste en poner en contacto los productos alcalinos $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2S , NaHS , aminas, y todos los otros productos involucrados tales como sales, tensoactivos, peróxidos, etc., disueltos en agua con la piel en aparatos agitadores (fulones -bombos-batanes -molinetas-, mezcladores, etc.) durante un tiempo más o menos largo, hasta conseguir la acción de los productos del calero en toda la sección de la piel, y el grado de ataque físico-químico deseado.

Los efectos del calero son:

1. Provocar un hinchamiento de las fibras y fibrillas del colágeno.
2. Ataque químico por hidrólisis de la proteína-piel aumentando los puntos de reactividad, y si el efecto es drástico, llega a la disolución de las fibras y las convierte en una semi-pasta pre-gelatina.
3. Ataque químico a las grasas, raíces del pelo, etc., facilitando su eliminación mediante su disolución en agua.

El agua residual de éstos dos últimos procesos (pelambre y calero) es la que más contamina en una tenería, constituyendo más del 50% de la DBO_5 total. El efluente se caracteriza por contener gran cantidad de proteínas, sulfuros y cal.

❖ **Descarnado y recortado**

Las pieles depiladas son conducidas a la zona de descarnado, donde se recortan las partes que no son interesantes para curtir, a las cuales se denomina carnazas. Después, se introducen en la máquina de descarnar donde mediante cuchillas se arrancan de la piel el tejido subcutáneo y adiposo que tenía la piel bruta. Con ello obtenemos un subproducto llamado sebo que normalmente va acompañado de un 80% de agua. La operación concluye con un recortado final que elimina aquellas partes que pueden ocasionar problemas en las operaciones posteriores.

❖ **Dividido**

En esta operación se separa mecánicamente la piel en dos partes, una que se dedicará a cueros (flor) y otra que recibe el nombre de serraje, que es la parte carne, comúnmente llamada afelpado.

1.1.5. Procesos de curtición

La parte flor de la piel que procede del dividido (denominada piel en tripa) y el serraje apto para curtir se introducen en los bombos de curtición, donde se llevan a cabo las operaciones que a continuación se detallan.

❖ **Desencalado**

El desencalado sirve para eliminar la cal (unida químicamente, absorbida en los capilares, almacenada mecánicamente) procedente del baño de pelambre y para el deshinchamiento de las pieles.

Parte de la cal es eliminada por el lavado con agua y luego por medio de ácidos débiles, o por medio de sales amoniacaes (sulfato de amonio o cloruro de amonio) o de sales ácidas (bisulfito de sodio), o bien aplicando el dióxido de carbono tal y como se recoge en las mejores técnicas disponibles [3]. El dióxido de carbono se aplica burbujeándolo en agua dentro del bombo. La ventaja es que no es necesaria la utilización de sales amónicas para este proceso, puesto que aumentaría el ya por sí alto contenido en nitrógeno del agua residual, mientras que la desventaja es que los tiempos de desencalado aumentan, con lo que es necesario ayudarse de ácidos débiles que impiden el hinchamiento de la piel y disminuyen el tiempo de proceso.

Rendido

Se efectúa en el mismo bombo del desencalado sin escurrir este baño y añadiendo productos enzimáticos. El objetivo del rendido es lograr por medio de enzimas, un aflojamiento y ligera peptización de la estructura del colágeno, al mismo tiempo que se produce una limpieza de la piel de restos de epidermis, pelo y grasas si todavía no han sido eliminados en las operaciones precedentes.

Los dos tipos principales de productos para rendido (rindentes) son las enzimas pancreáticas y productos a base de proteasas de bacterias y hongos.

❖ **Piquelado**

La finalidad de este proceso es acidular, hasta un determinado pH, las pieles en tripa antes de la curtición al cromo, al aluminio o cualquier otro elemento curtiente. Con ello se logra bajar el punto isoeléctrico de la piel, con el fin de facilitar que el curtiente penetre en la piel, en todo su corte transversal. En realidad se hace un tratamiento con sal (cloruro sódico) y ácido (ácido sulfúrico) hasta bajar a un pH de aproximadamente 3. Las aguas residuales de este proceso se caracterizan por un elevado contenido en sales y una elevada acidez. En este punto las pieles están listas para pasar a su posterior operación, la de curtir.

❖ **Curtición**

Una vez la piel ha sido preparada convenientemente mediante los procesos anteriormente descritos, llega la hora de convertirla en cuero mediante el proceso de curtición, que concederá a la piel las características esperadas, haciéndola imputrescible y apta para las aplicaciones deseadas.

Al ser muchos los tipos de cueros que se quieren obtener en la curtición, es fácil deducir que este proceso se puede llevar a cabo de diferentes formas. Primariamente se dividen los distintos procesos de curtición según el tipo de *curtiente* utilizado, ya sea sulfato de cromo, aldehído, sintéticos o *curtientes* vegetales.

A modo general, se puede decir que la curtición actúa reticulando las *cadena colagénicas* de la piel y su consecuencia es que dichas cadenas ya no se hinchan o deshinchán por absorción o pérdida de agua, aumentando la resistencia a la temperatura, la putrefacción, los agentes químicos, etc.

Las aguas residuales de este proceso contienen elevada cantidad de cromo. Después de curtir las pieles se lavan para eliminar restos de cromo no fijado.

❖ **Escurrido y rebajado**

En primer lugar la piel curtida se escurre, es decir se elimina parte de agua que contiene con el fin de poder realizar la operación mecánica posterior que es el rebajado.

En esta operación, se ajusta el espesor del cuero a lo deseado. El objetivo principal es conseguir cueros de espesor uniforme, tanto en un cuero específico como en un lote de cueros.

Los residuos producidos en este paso son virutas cromadas las cuales se utilizan para hacer colas, una vez *descromadas*.

1.1.6. Procesos de neutralización, recurtición, tintura y engrase

Con el nombre de tintura, recurtición y engrase, se conoce un grupo de operaciones que tienen lugar en el mismo sitio: los bombos de tintura y engrase. A continuación, se comentan brevemente los procesos de esta etapa.

❖ **Neutralización**

En este momento del proceso, se tiene un cuero curtido al cromo, rebajado y escurrido, que aún está húmedo.

Antes de comenzar la recurtición con curtientes orgánicos naturales o sintéticos, hay que neutralizar el cuero curtido al cromo para posibilitar a los recurtientes y colorantes, una penetración regular en el cuero, y evitar sobrecargar la flor evitando con ello sus consecuencias negativas (poro basto, tensión en la flor). Al mismo tiempo, la neutralización debe compensar las diferencias de pH entre pieles diferentes, tal como ocurre cuando se recurten conjuntamente pieles procedentes de diferentes curticiones y muy especialmente cuando se transforma “*wet blue*” (piel curtida al cromo) de diferentes procedencias.

Los productos utilizados en esta etapa son sales (generalmente formiatos y bicarbonatos), las cuales garantizan que el pH de la piel es el adecuado para no tener problemas en las sucesivas etapas.

❖ **Recurtición**

La etapa de recurtición consiste en la adición de curtientes, similares o iguales a los que se utilizan en la curtición con el fin de dotar a la piel curtida de las características requeridas para definir un artículo determinado.

❖ **Tintura**

La tintura del cuero comprende el conjunto de operaciones cuyo objeto es conferir a la piel curtida una coloración determinada, sea superficial, parcial o total. Desde el punto de vista químico, los colorantes se clasifican en naturales y sintéticos, de la misma forma que existen curtientes vegetales y sintéticos.

En general, la tintura de los cueros se realiza en bombo. Éstos son altos y estrechos para favorecer la penetración y la rápida distribución del colorante. Una vez acabada la tintura, hay que controlar el pH, el agotamiento y el atravesado. Normalmente el pH final debe ser de 3-3,5, el baño debe estar débilmente coloreado y no debe teñir la mano. Tras el teñido, se procede a lavar los cueros para eliminar los restos de baño de color.

❖ **Engrase**

En las operaciones previas al proceso de curtición del cuero, como el depilado y el rendido, se eliminan la mayor parte de los aceites naturales de la piel. Así, el cuero no tiene suficientes lubricantes como para impedir que se seque. El cuero curtido es entonces duro, poco flexible y poco agradable al tacto. Las pieles, sin embargo, en su estado natural tienen una turgencia y flexibilidad agradable a los sentidos debido al gran contenido de agua, que es alrededor del 70-80% de su peso total.

Los productos aplicados en este proceso, tal y como su nombre indican, son grasas tanto sintéticas como naturales. Éstas aumentan considerablemente los valores de DQO en el agua residual.

En general, el engrase es el último proceso en fase acuosa en la fabricación del cuero y precede al secado. Junto a los trabajos de ribera y de curtición, es el proceso que sigue en importancia, influenciando en las propiedades mecánicas y físicas del cuero. Si el cuero se seca después del curtido, se hace duro porque las fibras se han deshidratado y se han unido entre sí, formando una sustancia compacta. A través del engrase se incorporan sustancias grasas en los espacios entre las fibras, donde son fijadas, para obtener entonces un cuero más suave y flexible.

La Figura 1.2., muestra un diagrama de flujo de las operaciones descritas incluyéndose las principales materias añadidas y los principales residuos derivados de cada operación.

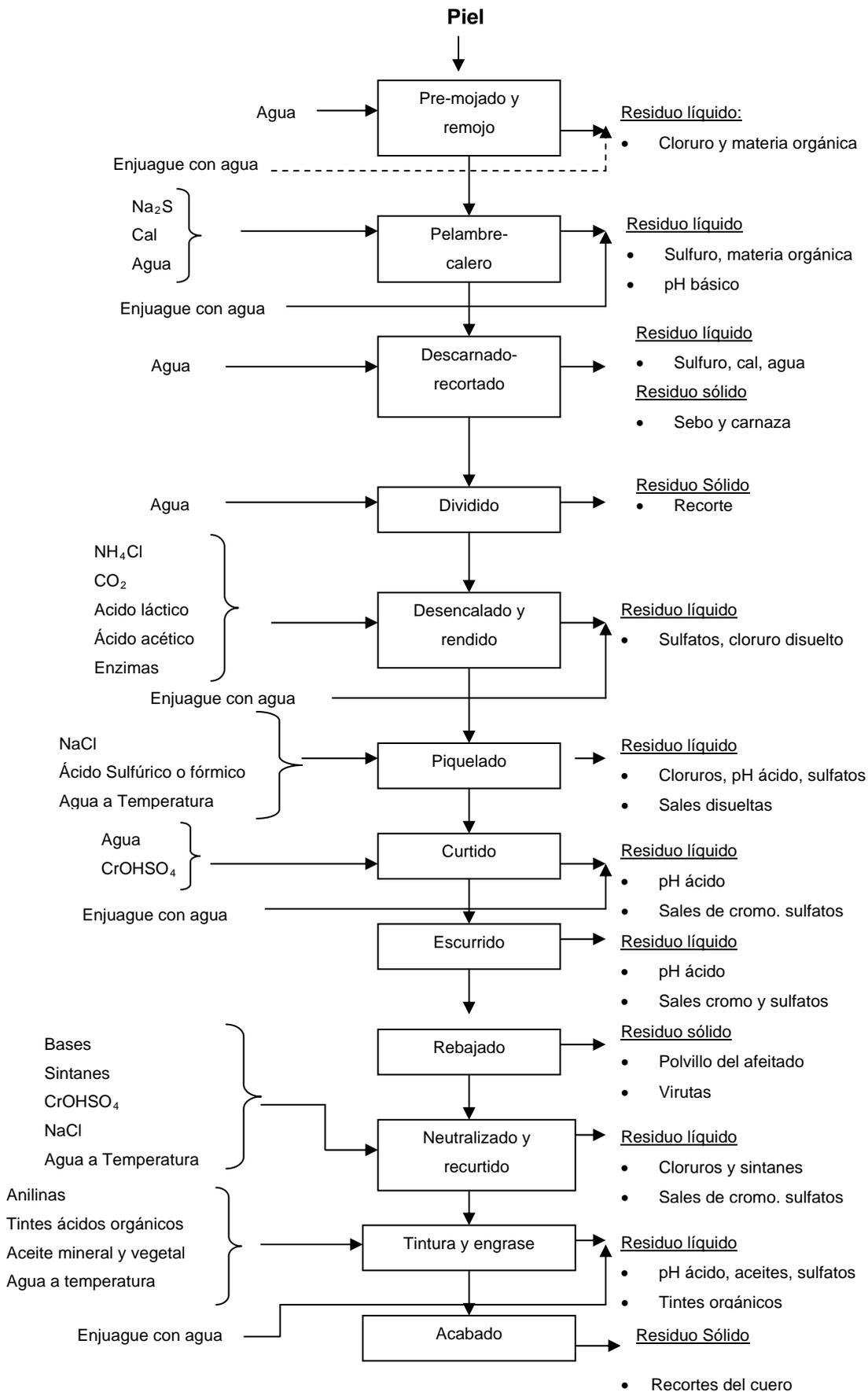


Figura 1.2. Diagrama de flujo de los procesos realizados en una tenería

1.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE TENERÍA

1.2.1. Introducción

La industria de curtidos siempre se ha caracterizado por el elevado consumo de agua a lo largo de todos sus procesos. Con el paso de los años, la aplicación de las mejores técnicas disponibles y la legislación medioambiental ha provocado que el consumo de agua disminuya. El problema radica en que al disminuir el consumo de agua la concentración de sustancias residuales, ya sean sulfatos, cloruros o materia orgánica, ha aumentado.

A continuación, se agrupan las aguas residuales generadas en dos grandes grupos, según sean de naturaleza alcalina o ácida y se profundiza en cada uno de estos tipos de efluentes.

1.2.2. Aguas alcalinas

Las aguas alcalinas se generan fundamentalmente en la etapa de ribera (remojo y pelambre).

Las aguas de remojo se caracterizan por generar un volumen importante de aguas residuales, un elevado contenido en estiércol, sangre (globulinas y albúminas), proteínas solubles, tensioactivos y sal, procedente de la conservación de las pieles. Este efluente también se caracteriza por un contenido residual de biocida, utilizado en las pieles para evitar la depilación “*prematura del pelo*”.

Las aguas de pelambre, se caracterizan por representar un volumen de aguas residuales menor que el de la etapa de remojo y por un elevado pH, mayor a 12. También se caracterizan por una elevada cantidad de sulfuros y un elevado contenido orgánico debido a las proteínas desprendidas de la piel. Las aguas residuales también presentan tensioactivos y grasas.

1.2.3. Aguas ácidas

A continuación, se resumen de forma breve las principales características de los efluentes ácidos.

Las aguas de desecale se caracterizan por un contenido elevado de sales, humectantes y enzimas.

Las aguas de píquel se caracterizan por un elevado contenido en sales.

Las aguas de curtición, caracterizadas por el contenido en cromo III, sulfatos procedentes de la sal de cromo, grasas y funguicidas.

Las aguas de neutralización se caracterizan por el elevado contenido en sales (bicarbonatos, formiatos, bisulfitos) y por el contenido en cromo debido a las moléculas de cromo que no se han enlazado a las proteínas de la piel, y se encuentran simplemente depositadas encima de ella.

Las aguas de tintura se caracterizan por un elevado contenido en colorantes, por lo tanto contienen una elevada concentración de materia orgánica.

Las aguas de engrase se caracterizan, como su nombre indica, por un elevado contenido en grasas, tanto sintéticas como naturales.

En la Tabla 1.2., se recogen las cantidades de contaminantes en general, originados por tonelada de piel en bruto.

Tabla 1.2. Generación de contaminantes en agua residual en kilogramos por t de piel salada [2]

Parámetro	kg total	Remojo	Pelambre-calero	Desencale	Piquel-curtición	Resto
DBO₅	75-90	7,5-9	52-63	2-5	1-2	11,5-15
DQO	200-220	30-33	110-120	6	2-4	50-58
SS	140	7	77	-	-	56
Salinidad	230-350	150-120	-	20-30	60-90	17-25
Toxicidad*	2,5	-	1,9	-	0,6	-
Cr III	-	2-5	1-2	3-7		30
Sulfuro	8-12	1-2	0-1	9-12		-
Nitrógeno	10-20	-	1-2	11-22		-
Cloruros	120-200	50-60	5-20	175-270		-
Sulfatos	5-20	30-50	10-40	45-110		-

*La toxicidad se expresa en Eq.

DBO₅ y DQO, son la demanda biológica y química de oxígeno en el agua residual de curtidos, respectivamente. SS corresponden a los sólidos en suspensión totales. La salinidad muestra una visión de la conductividad en cada fase del proceso.

En la Tabla 1.3. se recogen las aportaciones de contaminación al agua residual final en forma de porcentajes y desglosando más los elementos contaminantes. Se observa que la fase más contaminante en general es la de pelambre-calero, con un aporte de DQO, DBO₅ de 70 y 55%, respectivamente.

Tabla 1.3. Participación de cada grupo de operaciones en % sobre el total [2]

Parámetro	Total	Remojo	Pelambre-calero	Desencale	Piquel-curtición	Otros
DBO5	100	10	70	3	2	15
DQO	100	15	55	3	2	25
Mat.Ox *	100	11	64	2	-	23
SS	100	5	55	1	2	37
Salinidad	100	60	3	7	22	8
Toxicidad	100	-	75	-	25	-
Cromo	100	-	-	-	70	30
Sulfuro	100	-	92	8	-	-
Nitrógeno	100	5	60	30	-	5

*Mat.Ox. materia oxidable.

Estas cantidades, se encuentran en un determinado volumen de agua, por lo que los parámetros indicadores de contaminación variarán en función del consumo de la misma.

La Tabla 1.4. resume los volúmenes de aguas residuales generados en cada fase del proceso de curtidos.

Tabla 1.4. Cantidades de agua empleadas por tonelada de piel bruta [2]

Parámetro	Remojo-pelambre-calero	Desencale-piquel-curtición	Recurtición-tintura-engrase	Total
m3/Tm	15-25	1-3	3-8	24-37

Se observa que es la etapa de ribera la que más volumen de agua aporta al volumen global de aguas residuales de tenería.

1.3. TRATAMIENTO CONVENCIONAL DE AGUAS RESIDUALES

1.3.1. Introducción

En todo proceso productivo existen dos medidas encaminadas a la reducción de carga contaminante procedente de los efluentes:

- Las medidas internas, encaminadas a reducir en todo lo posible la utilización de productos contaminantes, la reutilización y en caso necesario la sustitución de dichos productos.
- Las medidas externas, las cuales van encaminadas a los procesos de depuración de los efluentes contaminados.

En este apartado se detallan los procesos de depuración más importantes que se pueden aplicar al tratamiento de aguas residuales de tenería como medida externa. Hay que tener en cuenta, que la selección del tipo o tipos de tratamiento de depuración de los efluentes producidos dependerá del caudal y tipo de contaminantes de cada industria. En general se recurre a los procesos tradicionales, que son el tratamiento físico-químico, y, en menor medida, el proceso biológico.

Tratamiento físico-químico

El tratamiento físico-químico consiste en la dosificación de productos químicos llamados coagulantes y floculantes, para desestabilizar y aumentar el tamaño de las sustancias contaminantes, y posteriormente separarlas mediante sedimentación [4]. Los coagulantes se encargan de desestabilizar las partículas de pequeño tamaño formando microfloculos, mientras que los floculantes aumentan el tamaño de los agregados. De esta forma, se consigue reducir el contenido en sólidos en suspensión, materias coloidales y otras materias no sedimentables del agua residual. Mediante el tratamiento físico-químico se logra disminuir la DQO, la DBO₅ y el color. Por el contrario, se genera una elevada cantidad de fango y un elevado coste de operación, debido principalmente a los reactivos [5].

Para implantar un tratamiento físico-químico es necesario determinar previamente las dosis óptimas de coagulante y floculante, así como determinar el pH óptimo de adición del coagulante [6]. Los ensayos de *jar-test* [7] permiten determinar a escala de laboratorio estos parámetros.

En las aguas de tenería a la hora de ajustar el pH se tiene que tener en cuenta que son aguas con un elevado contenido en sulfuros, con lo que es necesario previo al tratamiento físico-químico una oxidación de sulfuros para evitar la formación de ácido sulfhídrico.

Tratamiento biológico

El tratamiento biológico consiste en la eliminación de la materia orgánica mediante la acción de microorganismos. A su vez los procesos biológicos se pueden clasificar en función de si los procesos son aerobios (oxidación de la materia orgánica mediante O_2) o anaerobios (ausencia de O_2).

Por lo general, los procesos empleados en la depuración de aguas residuales son principalmente aerobios. Sin embargo, en la industria agroalimentaria (cervecera, láctea, destilerías) los procesos anaerobios han demostrado ser muy eficientes para una primera etapa de tratamiento biológico. Ello es debido a que la elevada concentración de materia orgánica en el agua residual hace que los costes de aireación sean excesivamente elevados si se emplean únicamente procesos aerobios. Aún así, su implantación no es frecuente, ya que la operación de un reactor anaerobio es más complicada que la de un reactor aerobio, siendo las bacterias productoras de metano muy sensibles a los tóxicos.

En el caso de las industrias de curtidos, el tratamiento anaerobio podría ser una alternativa interesante de trabajo. Suthanthararajan et al. 2004 estudiaron la combinación de un reactor anaerobio tipo UASB (“upflow anaerobic sludge bed”) con una unidad de recuperación de azufre. Así, en el reactor anaerobio, las bacterias metanógenas producían metano a partir de los ácidos formados en las primeras fases de la descomposición anaerobia y las bacterias sulfatorreductoras reducían el sulfato a sulfuro. El sulfuro se transfería en una fase de absorción y era posteriormente oxidado a azufre. No obstante, la inversión requerida para este tipo de proceso es muy elevada y su operación compleja, por lo que no se ha implantado a nivel industrial en Europa [8].

Descartados los procesos anaerobios, cabe comentar que podemos dividir los procesos aerobios en dos grandes grupos según la disposición de la biomasa en el reactor: aquellos en que los microorganismos se encuentran en suspensión y aquellos en los que se encuentra en forma de biopelícula sobre un soporte. Estos últimos suelen ser calificados como tecnologías de bajo coste pues no requieren introducción forzada de O₂ (lechos bacterianos, biodiscos). En los últimos años se ha desarrollado un proceso de biomasa en película de lecho móvil (se encuentra en suspensión en el reactor), y en éstos sí que se incluye aireación forzada.

En cualquier caso, las dificultades a la hora de hacer frente a problemas de operación del proceso biológico (variación de la carga másica, control de la concentración de microorganismos, control del oxígeno suministrado) han conllevado la utilización masiva del proceso biológico en el que los microorganismos se encuentran en suspensión en el reactor: el proceso de fangos activos.

El proceso de depuración convencional por fangos activos consta de un reactor en el que se mezcla el agua residual a tratar con la biomasa, que se encuentra en suspensión en forma de flóculos compuestos principalmente por bacterias. Asimismo, el oxígeno es introducido en el reactor para que los procesos de descomposición sean aerobios. La materia orgánica se elimina debido a las reacciones metabólicas de los microorganismos heterótrofos, que necesitan de la misma tanto para las reacciones de catabolismo (ganancia energética) como de anabolismo (producción de nuevo material celular).

Una vez que se llevan a cabo estas reacciones, la biomasa, que habrá aumentado en concentración debido a la producción de nuevas células, ha de ser separada del agua depurada. Esta separación se suele realizar por sedimentación.

Precisamente, el principal inconveniente de esta aplicación en las industrias de tenería es que debido a su elevado contenido en sales, la conductividad del licor de mezcla es muy elevada, produciendo así una difícil separación de los microorganismos del agua depurada, ya que la floculación de la biomasa es débil. Posibles soluciones son las siguientes:

- Separación de la biomasa del agua depurada por flotación. Se ha aplicado a aguas residuales de la industria textil, entre otras. Sin embargo, el proceso es más caro pues requiere la introducción forzada de aire en forma de finas burbujas que separen dichos sólidos en suspensión.
- Separación de la biomasa del agua depurada por membranas. Este proceso se ha denominado biorreactor de membranas (MBR) del inglés *Membrane Bioreactor*. Su empleo se está extendiendo en la depuración de aguas residuales urbanas y en aguas residuales procedentes de industrias agroalimentarias, pero en el caso de aguas residuales de tenería su operación presenta problemas ya que la elevada concentración de sales y la presencia de determinados compuestos orgánicos que llegan sin degradarse al tanque de membranas pueden causar incrustaciones y el ensuciamiento de las mismas. Pruebas en planta piloto son descritas por Artiga et al (2005), Scholz, W.G. et al. (2005) y Munz et al. [9], [10], [11].

1.3.2. Tratamiento actual de aguas residuales de tenería

En este apartado se describe el tratamiento actual aplicado a las aguas residuales generadas en tenerías. Dicha descripción está particularizada para la empresa a la que se ha aplicado esta Tesis Doctoral.

1.3.2.1. Pretratamiento y oxidación de sulfuros

En primer lugar se realiza un tamizado, con el fin de eliminar los sólidos gruesos, principalmente viruta procedente de las pieles. Las aguas ácidas se almacenan en una balsa y las alcalinas en otra.

Los vertidos alcalinos, procedentes de la fase de remojo pelambre (pH=12,5), se bombean a un tanque de oxidación catalítica para la eliminación de sulfuros. La capacidad de este tanque debe ser suficiente para albergar todos los vertidos alcalinos generados en el día. Este tanque dispone de una soplante para insuflar aire mediante difusores. También dispone de una turbina agitadora para favorecer la entrada de aire y así permitir tiempos de oxidación inferiores.

Los sulfuros y bisulfuros presentes, pasan a otros estados de oxidación del azufre, desde valencia cero, hasta valencia 6 del sulfato. La oxidación no transcurre de una forma cuantitativa hasta la especie con mayor estado de oxidación, sino que se obtiene una mezcla de todas las especies posibles. Todas las especies intermedias son oxidables, por lo que confieren DQO al vertido. La oxidación total hasta sulfato, bajaría la DQO, pero aumentaría considerablemente el contenido en sulfatos, el cual está limitado en la concesión de vertido.

Las aguas ácidas se almacenan todas juntas en un tanque a la espera de poder unirse en el tanque de homogenización con las aguas alcalinas ya desulfuradas.

1.3.2.2. Homogenización y tratamiento físico-químico

Consiste en un depósito en forma de decantador cilindro-cónico dotado de una turbina agitadora y de un anillo periférico con difusores de aire, para mejorar la homogeneización.

A este tanque se van bombeando, a medida que se van generando, los distintos caudales de carácter ácido (vertidos de la línea de curtición, tinturas y engrase), así como los alcalinos, después de la oxidación de los sulfuros. Al final de la jornada se deben tener todos los vertidos generados en el día, a un pH comprendido entre 9 y 10. En este momento se inicia el tratamiento con coagulante y floculante, añadidos al mismo tanque, se deja en reposo un mínimo de una hora, se evacua el líquido sobrenadante al colector municipal, mediante bocas de desagüe flotantes y al día siguiente se evacuan los lodos por vaciado completo del tanque homogeneizador, trasvasándolos a un espesador de lodos.

1.3.2.3. Tratamiento de fangos

Los fangos procedentes del tratamiento físico-químico pasan a un espesador de fangos y posteriormente a un filtro prensa el cual deja los fangos con una humedad de alrededor de un 40%. Estos fangos, son gestionados mediante un gestor de residuos y llevados a un vertedero industrial.

Con este tratamiento no se depura totalmente el agua residual, sino que ocasiona problemas que se deben a:

- El tratamiento físico-químico no se haya optimizado.
- Al no realizarse tratamiento biológico, la concentración de materia orgánica a la salida de la depuradora es aún muy elevada.
- No se reduce conductividad en el tratamiento previamente detallado, siendo la concentración de sales el problema fundamental en el vertido de las aguas residuales de tenería.

En la presente Tesis Doctoral se estudia tanto la optimización del tratamiento físico-químico como la aplicación de un tratamiento biológico de fangos activos SBR para eliminar materia orgánica y procesos de membrana para disminuir la conductividad del agua residual. Comoquiera que el tratamiento físico-químico es una técnica ya conocida, se desarrollan a continuación los antecedentes sobre SBR y membranas, no aplicados en la actualidad en España a aguas residuales de tenería.

1.4. REACTOR BIOLÓGICO SECUENCIAL Y SU APLICACIÓN A LAS AGUAS RESIDUALES DE CURTIDOS

El término SBR (“sequencing batch reactor”) fue empleado por primera vez por R.L. Irvine en 1971 para describir una variante del proceso de fangos activos diseñado para tratar agua residual generada en la producción de ciertos polímeros. El proceso no era continuo, sino que se caracterizaba por una sucesión de fases que se repetían cíclicamente, entre las cuales se encontraba una fase de llenado del reactor y otra de vaciado (por supuesto el reactor se vacía de agua depurada, pero la biomasa ha de seguir en el mismo para que se pueda ir repitiendo cíclicamente el proceso).

Por tanto, un reactor biológico secuenciado (en adelante SBR) no es un reactor que se opera de forma continua como ocurre en el proceso tradicional de fangos activos.

Wilderer et al. (2001) exponen las cuatro características del SBR que le hace distinguirse del proceso tradicional:

- La introducción de agua al reactor no supone una salida simultánea de agua depurada.

- La separación de la biomasa se realiza en el mismo reactor, y no en un decantador separado.
- Las operaciones unitarias que tienen lugar en el reactor se suceden unas a otras, repitiéndose de forma periódica o cíclica en el mismo reactor.
- Se descarga una parte del agua tratada para que pueda ser introducido un nuevo volumen de agua residual.

Cabe decir que los procesos de fangos activos secuenciados (llenado, reacción, sedimentación, vaciado) no son nuevos. A principios del siglo XX se estudiaron ya estos procesos, que ayudaron a conocer mejor el proceso de fangos activos. Concretamente fueron Arden y Lockett (1914) y Mohlmann (1917) los que desarrollaron el proceso de fangos activos partiendo de procesos secuenciados.

Sin embargo, en aquellos años el proceso continuo era más fácil de operar, puesto que una operación secuenciada requiere de instrumentos de control de los que no se disponía en aquella época. Además, la preocupación era la eliminación de únicamente la materia carbonosa contenida en el agua residual, por lo que no se tenían que establecer diferentes condiciones (aerobias, anóxicas, anaerobias) como ocurre en el caso de la eliminación de nutrientes. Han sido, por tanto, las nuevas técnicas de control de procesos, la necesidad de eliminar nutrientes y la aparición masiva de problemas de operación en el proceso continuo (mala decantación del fango) los desencadenantes de que se despertara el interés de nuevo por el proceso secuenciado.

Se puede decir que entre las décadas de los 70 y 80 se volvió a plantear la tecnología SBR, siendo los profesores Peter Wilderer y Robert Irvine, junto con el Doctor Mervyn Goronzy, los responsables de los desarrollos más importantes de dicha tecnología.

1.4.1. Funcionamiento del SBR

Como se ha comentado anteriormente, el SBR opera de forma periódica. Denominaremos *fases* a cada una de las etapas de las que consta un *ciclo*. Las fases mínimas de las que se compone un ciclo son las de llenado, reacción, sedimentación y vaciado (Figura 1.3).

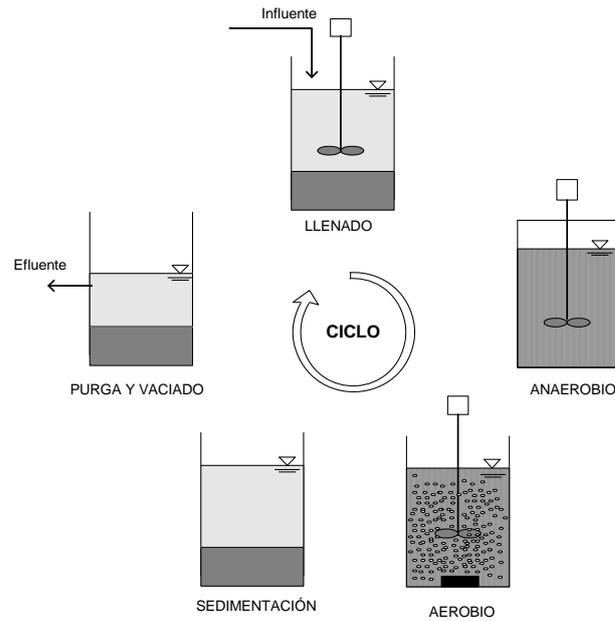


Figura 1.3. Etapas de un ciclo de un SBR

A continuación, se describen de forma más detallada estas fases:

- **Llenado**. Es la fase en la cual se introduce en el reactor un nuevo volumen de agua residual. El llenado puede ser estático (sin agitación ni aireación) o con agitación pero sin aireación o aireado.
- **Reacción**. El contenido del reactor es homogéneamente mezclado. Esto se puede conseguir mediante agitador mecánico sumergido (agita pero no airea) o mediante aireación mediante difusores o eyectores. La fase de reacción se puede subdividir en sucesivas fases de agitación y de aireación en función de los objetivos perseguidos (eliminación de materia orgánica, eliminación conjunta de materias orgánicas y nutrientes).
- **Sedimentación**. En esta fase se paran agitación y aireación, estando cerradas también las válvulas de entrada y salida del reactor. El reactor actuará de decantador, observándose una zona de agua clarificada y otra de fangos.
- **Vaciado**. Parte del agua clarificada es retirada del reactor. Se trata del agua depurada.

Además de estas fases, en función del tipo de instalación es posible realizar una fase de reposo tras el vaciado antes de que comience un nuevo ciclo de operación.

Por otra parte, al igual que en el proceso convencional de fangos activos se tendrá que efectuar una purga periódica de fango en exceso, debido a las reacciones anabólicas de los microorganismos del fango activado.

El hecho de someter a la biomasa a fases en las que hay mucho sustrato para inmediatamente después someterla a una fase con muy poco sustrato, hace que las bacterias filamentosas tengan menor oportunidad de supervivencia en la biomasa, de forma que el proceso tiene menos problemas en la fase de sedimentación.

1.4.1.1. Variables y parámetros de diseño

En este apartado se van a explicar las variables y parámetros empleados en el diseño y operación de un SBR.

- Variables relacionadas con el volumen. Como se trata de un reactor de flujo variable, son de importancia diferentes volúmenes, que se ilustran en la Figura 1.4.

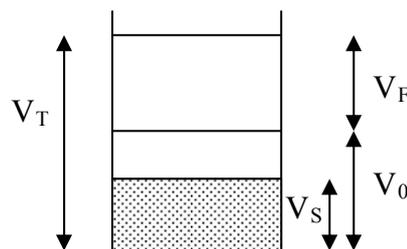


Figura 1.4. Variables relacionadas con el volumen

Denominaremos V_T al volumen total de reacción, que será el volumen del reactor después de la fase de llenado. V_S es el volumen que ocupa el fango sedimentado tras la fase de sedimentación. V_0 es el volumen del licor mezcla en el reactor tras la fase de vaciado, es decir, previamente a la fase de llenado del ciclo siguiente (está compuesto por el volumen que ocupan los fangos decantados más el volumen ocupado por el clarificado que permanece en el reactor). Finalmente V_F es el volumen de agua residual que se añade en la fase de llenado de cada ciclo.

- Variables relacionadas con la duración de cada ciclo.

Denominaremos T_C al tiempo de duración de cada ciclo. Por otra parte, t_i es el tiempo de duración de la fase “i”. Designaremos las fases de llenado, reacción, sedimentación, vaciado y reposo (“idle” en inglés) con los subíndices ll , r , s , v e i , respectivamente. Por tanto,

$$T_C = \sum t_i = t_{ll} + t_r + t_s + t_v + t_i \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Además, se denomina t_e , como la suma de tiempos de reacción y llenado cuando el llenado ya se hace con mezcla o aireación. Por tanto, t_e se puede poner como la suma de tiempos de fases en las que hay mezcla sin aireación (t_M) y en las que hay aireación (t_A). O también puede ser descrito t_r como la suma de tiempos en los que las condiciones son anaerobias (t_{AN}), anóxicas (t_{ANOX}) y aerobias (t_A).

$$t_e = t_M + t_A = t_{AN} + t_{ANOX} + t_A \quad (\text{Ec. 1.2})$$

- Frecuencia del ciclo (m). Es el número de ciclos por día ($1/T_C$). Además, si expresamos el caudal de agua residual a tratar (Q) en $\text{m}^3/\text{día}$, el volumen de agua residual que se añade al reactor en cada fase de llenado será:

$$V_F = Q/m. \quad (\text{Ec. 1.3})$$

- Ratio de tiempo de llenado ($RTLL$). Es el cociente entre el tiempo de llenado (t_{ll}) y el tiempo total del ciclo (T_C).
- Ratio de intercambio de volumen (RIV). Es el cociente entre el volumen de agua residual añadida en el llenado (V_F) y el volumen total (V_T).
- Tiempo de retención hidráulico (TRH). Como en el proceso continuo, se define como el cociente entre volumen total de reacción y el caudal a tratar. ($TRH = V_T/Q$). Con las relaciones vistas anteriormente, se llega a:

$$TRH = T_C/RTLL \quad (\text{Ec. 1.4})$$

- Edad del fango (θ). El concepto de edad del fango es análogo al expuesto para el proceso continuo, es decir el cociente entre la masa de fangos de las zonas anóxicas y aerobias y la purga diaria de los mismos del sistema. Para su cálculo nos podemos centrar en la fase de reacción, cuando la concentración de microorganismos es la misma en todo el volumen (V_T). A esta concentración la denominamos X_T . Si se hiciera la purga en esta fase y en continuo, el volumen diario purgado sería igual a $m \cdot V_W \cdot X_T$. El cociente (Ec. 1.5) nos daría la edad del fango si todo el volumen se encontrara siempre en condiciones aerobias o anóxicas. Entonces, únicamente hay que considerar los tiempos de la fase de reacción que sean anóxicos o aerobios, por lo que la edad del fango será:

$$\theta_X = (X_T \cdot V_T) / (X_T \cdot V_W \cdot m) \quad (\text{Ec. 1.5})$$

También se puede escribir como:

$$\theta_X = V_T / V_W T_C \quad (\text{Ec. 1.6})$$

También se suele definir en ocasiones la edad del fango aerobia (θ_A), que sería función únicamente de las fases aerobias (únicas en las que pueden desarrollarse las bacterias nitrificantes) como:

$$\theta_A = \theta_X (t_A / T_C) \quad (\text{Ec. 1.7})$$

Si realizamos lo mismo con las heterótrofas, podemos definir una edad del fango efectiva (θ_E), cuyo valor se podrá calcular como:

$$\theta_E = \theta_X ((t_{ANOX} + t_A) / T_C) \quad (\text{Ec. 1.8})$$

es decir,

$$\theta_E = \theta_A / (1 - t_{ANOX} / (t_A + t_{ANOX})). \quad (\text{Ec. 1.9})$$

1.4.2. Aplicación del proceso SBR a aguas residuales industriales

Las ventajas de aplicar el proceso SBR al tratamiento de aguas residuales industriales, en lugar de aplicar el proceso convencional son varias:

- Mayor actividad de los microorganismos, ya que pasan de periodos de muy bajas cargas orgánicas a periodos de elevada concentración de alimento, favoreciendo así su activación.
- Mayor capacidad para mantener elevadas concentraciones de biomasa, ya que la sedimentación, al ser estática, no se ve impedida a concentraciones de hasta 6 g/l.

Su empleo para el tratamiento de aguas residuales de la industria alimentaria (bodegas, industrias lácteas, cárnicas) se realiza ya a nivel industrial desde hace años. Al ser tan biodegradables estas aguas residuales, podría ser empleado un tratamiento biológico convencional por fangos activos, teniendo la ventaja el SBR del ahorro de espacio, fundamentalmente.

Sin embargo, el SBR se muestra como proceso muy interesante de estudio en aguas de mayor dificultad. Así, si se aplica a la industria textil, el SBR permite la eliminación de color al poder dividir la fase de reacción en subfases anaerobias y aerobias. En anaerobiosis los microorganismos anaerobios, a diferencia de los aerobios, son capaces de romper los enlaces N=N de los colorantes azoicos. Las aminas aromáticas formadas serán descompuestas por los microorganismos aerobios en la fase siguiente. Estudios sobre el tratamiento mediante SBR de aguas residuales textiles se pueden encontrar en las referencias [12], [13], [14] y [15].

Otro ejemplo de aplicación de los SBR es el tratamiento de aguas residuales del sector químico y petroquímico [16] [17]

Cabe comentar el empleo del SBR en lixiviados de vertederos. Al igual que las aguas residuales de curtidos, los lixiviados son complejas mezclas de sustancias orgánicas e inorgánicas y su tratamiento biológico es complicado [18]. Por otro lado,

también cabe destacar el uso de SBR para el tratamiento de aguas de bodegas [19] y de industrias lácteas [20] y [21].

1.4.3. Aplicación de SBR a aguas residuales de tenería

Tal y como se ha mencionado en el Apartado 1.1, las industrias de curtidos generan elevadas concentraciones de materia orgánica y sales (sulfatos, cloruros y cromo trivalente), lo que dificulta su tratamiento.

De este modo, pocos son los autores que han investigado sobre la aplicación de la tecnología de SBR sobre las aguas residuales de curtidos.

- Murat et al. (2002), estudiaron la eliminación de la DQO y nitrógeno orgánico mediante el empleo de SBR para un agua de curtidos. La concentración de cloruros en el agua residual tratada fue de 5000 mg/l. Trabajaron con un TRH de 3 días y la relación DQOfiltrada/DQOtotal de 0.62. Los resultados de la aplicación dan lugar a una disminución de nitrógeno Kjeldhal (NKT) de 224 mg/l a 25 mg/l y de nitrógeno amoniacal ($\text{NH}_4\text{-N}$) de 126 mg/l a 43 mg/l. Además, la disminución de DQO es considerable (de 2500 mg/l a unos 140 mg/l). Cabe decir que se tiene en cuenta la concentración de iones cloruro puesto que su presencia puede inhibir la nitrificación [22].
- Tunay O. et al. (2003), estudiaron la aplicación de SBR a un agua residual de curtidos. Estudiaron diferentes tiempos de reacción del agua residual 8, 12 y 24 horas. Los resultados demostraron que la reducción de DQO era mayor en el ensayo de 12 horas de reacción que en el de 8 horas mientras que en el ensayo de 24 no había tanta diferencia con respecto al de 12 horas. También mencionan que la cantidad de sólidos en suspensión en el agua depurada fue elevada en los tres ensayos obteniendo valores de 300-520 mg/l [23].
- Murat et al. (2006), estudiaron la reducción del nitrógeno orgánico en aguas residuales de curtidos mediante un proceso de SBR. Mencionaron que la presencia de cloruros, cromo y sulfuros interfiere en la eliminación de nitrógeno, así como la temperatura. El ensayo duró 10,5 meses y las temperaturas variaron de 7 a 29°C. Las edades de fango ensayadas fueron 5, 10 y 28 días. Concluyeron

que la eliminación de nitrógeno es posible en el rango de temperaturas ensayado siempre y cuando la edad del fango (a menor temperatura más edad de fango y viceversa) y el ratio de intercambio de volumen (en este caso volumen de llenado/volumen total fue de 5) sea la adecuada [24].

1.5. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA

1.5 1. Definición de membrana

Una membrana semipermeable es una barrera selectiva que separa dos sistemas multicomponentes en fase líquida o gaseosa, limitando el transporte de algunas de las especies químicas presentes en una determinada dirección. La separación se produce porque uno o varios componentes pasan en mayor proporción que otros a través de la membrana.

En una operación de membrana una corriente alimentación se divide en dos: un *permeado* que contiene el material que ha pasado a través de la membrana y un *rechazo o concentrado* que contiene las especies que no la atraviesan. En la Figura 1.5., se muestra el esquema de funcionamiento de una membrana.

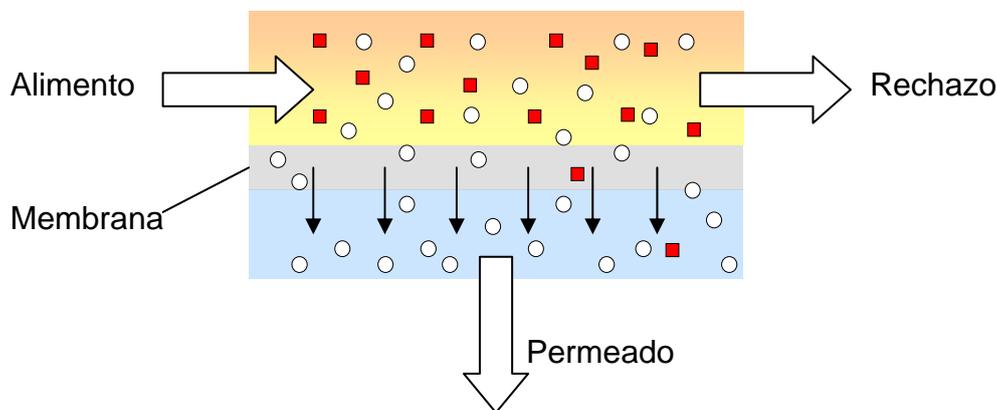


Figura 1.5. Esquema de funcionamiento de una membrana [25]

Los procesos de membrana se caracterizan por la llamada filtración tangencial en la que el flujo es tangente a la superficie de membrana. De esta forma se evita la acumulación continua sobre la membrana de especies retenidas por la misma.

1.5.2. Parámetros que definen los procesos de membranas

Los parámetros que más información proporcionan sobre las propiedades de las membranas son: la densidad de flujo, la selectividad, la permeabilidad, las propiedades de superficie y las propiedades eléctricas.

- Flux o densidad de flujo

Normalmente es entendido como densidad de flujo volumétrico, es decir, como caudal que atraviesa la membrana por unidad de área. Las unidades que se emplearán son $l/(m^2 \cdot h)$. Cuando se refiere a “densidad de flujo másico”, éste viene expresado normalmente en $kg/(m^2 \cdot seg)$, y para “densidad de flujo molar”, en $mol/(m^2 \cdot seg)$. Se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$$J = A \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{Ec 1.10})$$

Donde:

J: Densidad de flujo de permeado al agua ($l/(m^2h)$)

A: Coeficiente de permeabilidad de membrana al disolvente

ΔP : Diferencia de presiones entre las dos caras de la membrana

$\Delta \pi$: Diferencia de presiones osmóticas entre las dos caras de la membrana

O bien, se puede expresar como:

$$J = \frac{Q_p}{A_{membrana}} \quad (\text{Ec 1.11})$$

En donde:

J : Densidad de flujo de permeado al agua ($l/(m^2h)$).

Q_p : Caudal de permeado recogido (l/h).

$A_{membrana}$: Área activa de la membrana (m^2).

- Selectividad:

Este factor cuantifica la capacidad separadora de la membrana, normalmente se emplean los siguientes factores:

- **Índice de retención o factor de rechazo de un componente:** Este factor se calcula a partir de las concentraciones de componente en el alimento (C_a) y en el permeado (C_p), [26] como:

$$R = \frac{C_a - C_p}{C_a} \cdot 100 (\%) \quad (\text{Ec 1.12})$$

- **Factor de concentración:** El factor de concentración, CF , indica el grado de aumento de la concentración de un componente en una operación con membrana, y se define como:

$$CF = \frac{C_R}{C_F} \quad (\text{Ec 1.13})$$

Donde:

C_R : Concentración del soluto en el rechazo

C_F : Concentración de soluto en el alimento.

- Propiedades de superficie

Proporcionan información sobre la morfología, el espesor de la capa activa, rugosidad, el carácter hidrófilo o hidrófobo de la membrana y la polarización por concentración en la cara de la membrana. La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite observar ciertas propiedades de las membranas como tamaño de poro, su distribución, la estructura asimétrica, el espesor de la capa activa, etc.

- Propiedades eléctricas

Estas propiedades son muy importantes para explicar los mecanismos de separación y transporte. Dentro de estas propiedades están la densidad de carga y el potencial zeta.

1.5.3. Presión osmótica

Los diferentes órdenes de magnitud de los solutos que se separan en las diferentes técnicas de membrana, hacen que la presión osmótica presente un valor diferente según el proceso de membrana de que se trate.

Cabe decir que la densidad de flujo de permeado viene determinada por la ecuación 1.10., en la que se observa el efecto de la presión osmótica $\Delta\pi$.

Para entender mejor la presión osmótica se explica a continuación, y de forma resumida, el concepto de ósmosis.

La transferencia de disolvente a través de una membrana bajo la acción de un gradiente de concentración se denomina ósmosis. El fenómeno de ósmosis se traduce en el flujo de agua desde la disolución más diluida a la más concentrada, como se aprecia en la Figura 1.6.

Si mediante un émbolo se aplica una determinada presión sobre la disolución, se observa que la cantidad de agua transferida por ósmosis va disminuyendo.

Si llega un momento en que para una presión dada el flujo de agua es nulo, se alcanza la situación de equilibrio osmótico, denominando presión osmótica a dicha presión de equilibrio.

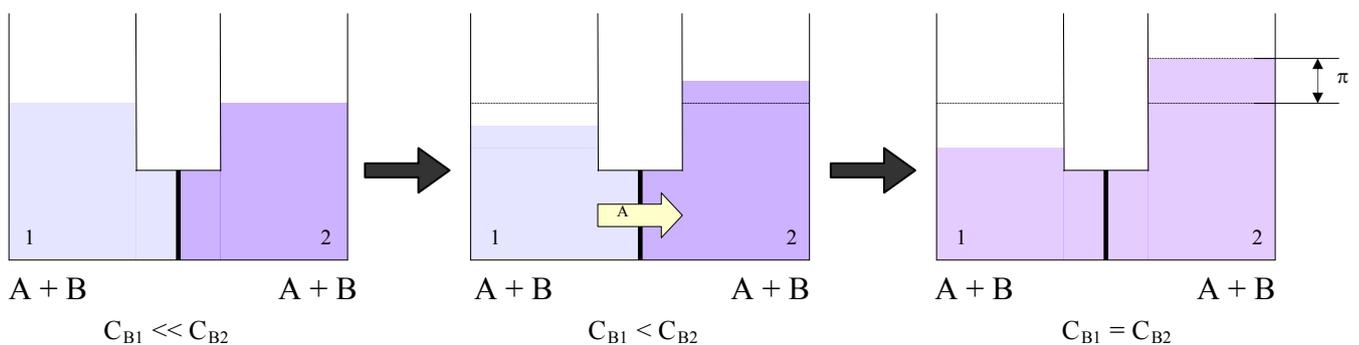


Figura 1.6. Proceso de presión osmótica

Si se sigue aumentando la presión por encima de la de equilibrio ($P > \pi$), se observa que se produce un flujo de agua en sentido contrario al del flujo osmótico, es decir, la disolución para al agua. Este fenómeno es la ósmosis inversa (Figura 1.7.).

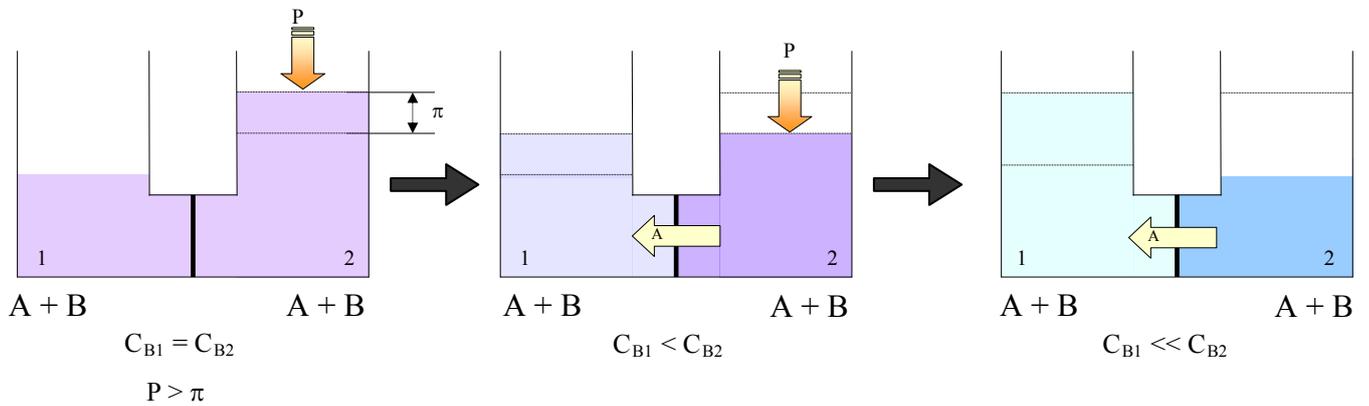


Figura 1.7. Proceso de ósmosis inversa

1.5.4. Clasificación de los procesos de membrana

Las membranas pueden clasificarse de acuerdo a diferentes criterios como son:

- Fuerza impulsora que soportan
- Mecanismo de separación por el que actúan
- Naturaleza química de la capa activa
- Estructura transversal característica
- Según su configuración del módulo

En la Tabla 1.5., se puede observar la clasificación general de las operaciones de membrana.

Tabla 1.5. Operaciones de membrana relevantes en el tratamiento de agua [27]

Operación	Fuerza impulsora	Mecanismos de separación	Estructura de membrana
Microfiltración MF	Presión	Tamaño	Porosa (0.1-10 μ m)
Ultrafiltración UF	Presión	Tamaño	Porosa (1-100 nm)
Nanofiltración NF	Presión	Tamaño + (disolución/difusión)	Densa (< 1 nm)
Ósmosis inversa OI	Presión	Disolución/difusión	Densa (< 1 nm)
Pervaporación	Actividad (tensión de vapor)	Disolución/difusión	Densa (< 1 nm)
Permeación de gases	Actividad (presión parcial)	Disolución/difusión	Densa (< 1 nm)
Diálisis	Actividad (concentración)	Difusión	Porosa (0.1-10 nm)
Electrodiálisis	Potencial eléctrico	Intercambio iónico	Intercambio iónico

Clasificación según la fuerza impulsora

Operaciones de presión. En estas operaciones la fuerza impulsora es una diferencia de presión a través de la membrana. Dentro de este grupo tenemos: *ósmosis inversa*, *nanofiltración*, *ultrafiltración* y *microfiltración*.

Operaciones de permeación. En estas operaciones la fuerza impulsora es la diferencia de actividad a través de la membrana. En este grupo se encuentran: *permeación de gases* (presión parcial) y la *pervaporación* (tensión de vapor), y también se puede incluir la *diálisis* (concentración).

Operaciones de electromembranas. En estas operaciones la fuerza motriz es una diferencia de potencial eléctrico, siendo el soluto (en lugar del disolvente) el que se transfiere a través de la membrana. Dentro de este grupo la *electrodiálisis* (diferencia de potencial eléctrico) y algunos procesos electroquímicos.

Clasificación según el mecanismo de separación

Básicamente hay tres mecanismos de separación, los cuales dependen de alguna propiedad específica de los componentes que serán retenidos selectivamente por la membrana:

Separación fundamentada en diferencias de tamaño (cribado). Las operaciones típicas son microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF). Estas membranas son porosas.

Separación basada en las diferencias de solubilidad y difusividad de los materiales en las membranas (mecanismo disolución-difusión). Éste es el caso de la permeación de gases (PG), la pervaporación (PV) y la ósmosis inversa (OI). Las membranas que operan según este mecanismo se consideran no porosas o densas. La disolución de especies tiene lugar en el volumen libre entre las cadenas poliméricas de la membrana.

Separación fundada en diferencias en las cargas de las especies a separar (efecto electroquímico) como en electrodiálisis (ED). Estas membranas están cargadas eléctricamente y se conocen como membranas de intercambio iónico. Son un tipo especial de membranas porosas, que en condiciones de operación actúan como geles muy hinchados portadores de cargas positivas o negativas.

Un tipo especial de membranas son las de nanofiltración (NF), que pueden considerarse como una clase intermedia entre membranas porosas y densas, operando tanto con un mecanismo de separación por tamaño como por un proceso de disolución-difusión.

Clasificación según la naturaleza química de la membrana

Membranas orgánicas. Básicamente todos los polímeros se pueden utilizar, pero por necesidades del proceso y vida media de la membrana, sólo se utiliza en la práctica un número limitado. Los más usados son los ésteres de celulosa. Otra clase importante de membranas poliméricas son las de poliamidas. Estos dos tipos de polímeros se emplean preferentemente para obtener membranas de ósmosis inversa. En el resto de técnicas se utilizan, además de los indicados, otros polímeros como el poliacrilonitrilo (PAN), las polisulfonas (PS), el polifluoro de vinilideno (PVDF) y las polietersulfonas (PES), que se usan normalmente en la preparación de membranas porosas.

Membranas inorgánicas. Las materias inorgánicas generalmente tienen mayor estabilidad química, mecánica y térmica en comparación con los polímeros orgánicos. Pero tienen la desventaja de ser muy frágiles y más caras que las membranas orgánicas. Las membranas cerámicas representan el tipo principal de membranas inorgánicas. Los materiales cerámicos son óxidos, nitruros o carburos de metales tales como el aluminio, zirconio, silicio y titanio.

Clasificación según la estructura de la membrana

Desde el punto de vista estructural, las membranas pueden clasificarse en simétricas y asimétricas. Las membranas simétricas tienen las mismas características físico-químicas en cualquier punto.

Las membranas asimétricas son las más utilizadas en el proceso de ósmosis inversa. La estructura de estas membranas comprende una fina capa de polímero o capa activa, unida a una capa soporte de mayor porosidad y espesor (100-300µm). La capa activa es la responsable de las funciones principales de la membrana, ya que la permeabilidad y la selectividad sólo dependen de la estructura de esta capa. La capa soporte presenta una resistencia despreciable a la transferencia de masa y está presente sólo como soporte mecánico. Se han desarrollado dos tipos de estructuras de membranas asimétricas (Figura 1.8.):

- Asimétricas integrales. En estas membranas la capa activa corresponde a una capa ultrafina ($0.1-1 \mu\text{m}$) que forma parte integral de la membrana, toda ella del mismo material (Figura 1.8.a).
- Asimétricas compuestas. En una membrana compuesta se pueden distinguir dos estructuras claramente diferenciadas de distinto material: soporte y material selectivo, constituido a su vez por una película extremadamente fina (2000 \AA) sobre una estructura microporosa (Figura 1.8.b).

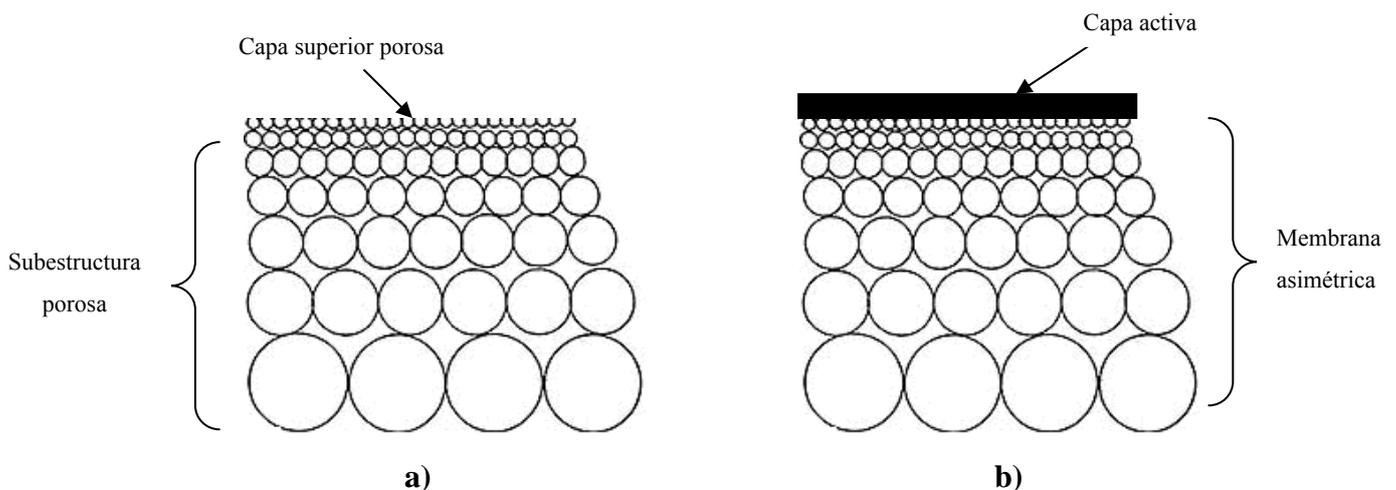


Figura 1.8. Tipos estructurales de membranas asimétricas [27]

Clasificación según su configuración

Atendiendo a la forma que presentan la unidad de operación donde se disponen las membranas (módulo), se puede distinguir:

Planas. Es el tipo más sencillo y el primero que se utilizó. Están constituidos por membranas planas que se colocan dentro de un marco, circular o rectangular, que actúa de soporte de la membrana y le confiere rigidez y resistencia. Su principal ventaja es que se obstruyen poco y además se limpian de forma relativamente fácil y eficaz en caso de ensuciamiento. El principal inconveniente es su baja capacidad productiva, debido a la baja área efectiva.

Tubulares. La membrana va alojada en el interior de un tubo de acero inoxidable o de PVC, que soporta la presión del proceso. El tubo va provisto de los orificios necesarios par entrada y salida de los flujos de agua que intervienen ene le proceso. El agua fluye desde el interior de la configuración tubular hacia fuera. Su ventaja es que no se necesita una prefiltración fina de alimentación y son de fácil limpieza. Su desventaja es que tiene una baja densidad de compactado, por lo que incrementa el coste de inversión.

Enrollamiento en espiral (ver Figura 1.9). Estos módulos se constituyen a partir de varias membranas planas rectangulares enrolladas alrededor de un eje cilíndrico provisto de perforaciones que permiten recoger el agua producto. Para el enrollamiento de las láminas de membrana se disponen éstas por parejas con sus capas activas hacia el exterior, alternadas con un separador impermeable y una malla. Esta malla plástica, de espesor entre 0.75 y 1.10 mm, constituye el canal por el que fluirá el conjunto alimentación-rechazo, y sirve además como elemento de ayuda en la formación de régimen de flujo turbulento de la alimentación, lo que reduce las posibilidades de obstrucción.

El separador impermeable permite aislar el caudal que pasa por cada una de las membranas y separarlo de la salmuera. El recorrido de la alimentación-rechazo a través del módulo es axial, desde el extremo de entrada de alimentación hasta el extremo de salida del rechazo. El conjunto membranas, mallas y separadores se sella mediante un pegamento por tres de los lados, mientras que por el cuarto lado, que constituye la única salida posible para el agua que ha atravesado las membranas, se une al eje perforado que recoge y canaliza el permeado (Figura 1.9.).

Finalmente se cierra el conjunto con una envuelta exterior de poliéster con fibra de vidrio, que permite lograr una gran estanqueidad. El arrollamiento permite introducir una gran superficie de membrana en un espacio reducido, resultado una compacidad elevada. El módulo arrollado en espiral es más sensible a la obstrucción que los sistemas planos, y no pueden utilizarse directamente con agua sin pretratamiento.

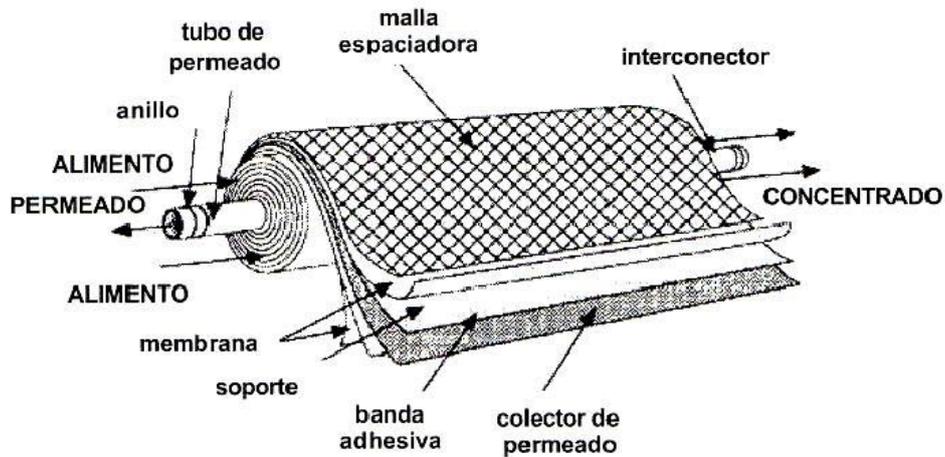


Figura 1.9. Módulo de enrollamiento en espiral [28]

Fibras huecas. Estos módulos están constituidos por un haz de millones de tubos capilares del tamaño de un cabello humano, hueco interiormente. Las fibras huecas van empaquetadas en un tubo cilíndrico de un material plástico de alta resistencia como el poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV), que constituye la carcasa protectora y permite la circulación de la disolución a desalar.

El agua a presión se aplica a la membrana desde el exterior del capilar y la pared de la fibra actúa como membrana separadora reteniendo las sales mientras que por el interior circula el agua producto que ha atravesado la membrana (Figura 1.10.). Estas unidades son muy compactas. Su caudal unitario es muy pequeño, pero extendido al haz de fibras que constituyen la membrana, determina un caudal por membrana importante. La desventaja es que tiene mayor tendencia al ensuciamiento.

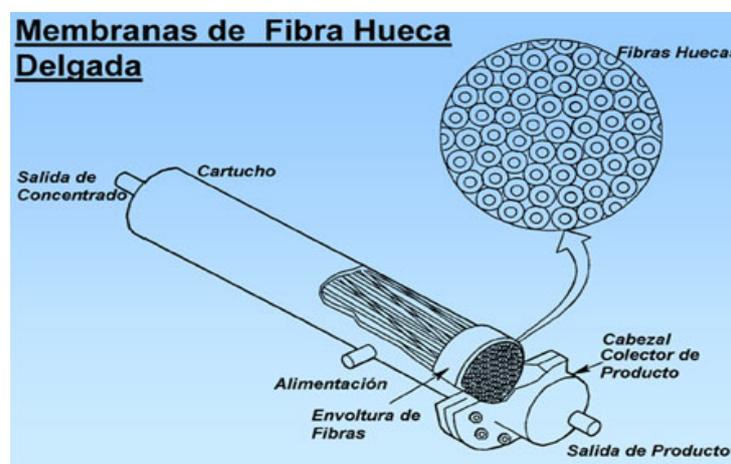


Figura 1.10. Módulo de fibra hueca

1.5.5. Procesos de membrana impulsados por la diferencia de presión

Tanto la nanofiltración (NF), ósmosis inversa (OI), ultrafiltración (UF) como la microfiltración (MF), pertenecen al grupo de procesos impulsados por la diferencia de presión. Las principales diferencias entre los procesos impulsados por la diferencia de presión son:

1. Estructura de membrana. Las membranas de MF y UF son porosas, siéndolas de MF las que tiene el mayor tamaño de poro. Las membranas de OI se consideran densas, no tiene poros físicos. Las membranas de NF tienen un tamaño de poro intermedio entre las de UF y las de OI.
2. Material constituyente de la membrana. En la Tabla 1.6., se relacionan los principales materiales empleados en las membranas de los procesos gobernados por la presión.

Tabla 1.6. Principales materiales de los procesos gobernados por la presión [27]

OI	NF	UF	MF
Acetato de celulosa Poliamidas aromáticas	Acetato de celulosa Poliamidas aromáticas Polivinil alcohol	<u>Polímeros:</u> Polisulfona Poliacrilonitrilo <u>Cerámicos:</u> Óxidos de Zr Óxidos de Al	Materiales poliméricos o cerámicos

El proceso de OI es el que requiere una mayor presión de operación y el que produce un menor caudal de permeado por unidad de área de membrana. En el otro extremo, las membranas de MF son las que trabajan con menor presión y producen un mayor caudal de permeado por área de membrana. En la Tabla 1.7., se muestra el orden de magnitud de la presión requerida en cada proceso y de la densidad de flujo de permeado producida por cada tipo de membrana.

Tabla 1.7. Presión aplicada y flux de permeado producido en los procesos de membrana [27]

Procesos de membrana	Presión aplicada (bar)	Densidad de flujo de permeado (flux l/m ² h)
OI	5-80	5-40
NF	5-15	5-80
UF	0.5-5	5-200
MF	0.5-2	> 200

A continuación se describen las aplicaciones generadas de la nanofiltración y la ósmosis inversa, ya que son éstas las técnicas que se aplican experimentalmente en esta Tesis Doctora.

1.5.6. Nanofiltración

La nanofiltración se caracteriza por su elevada capacidad de separación para diferentes compuestos orgánicos en disolución, estando su rango de corte de 300-500 g/mol de peso molecular. Además, también se caracteriza por su poder de separación de iones divalentes y multivalentes.

Así pues, las áreas más importantes de aplicación de dicha técnica corresponden a aquellos casos donde:

- No se requiera una elevada retención para sales de valencia simple.
- Se desee llevar a cabo una separación de iones de diferente valencia.
- Se quiera obtener un fraccionamiento de compuestos orgánicos de alto y bajo peso molecular en disolución acuosa, tales como disolventes orgánicos, azúcares, aminoácidos, etc.

1.5.7. Aplicaciones de la nanofiltración

La nanofiltración se utiliza en tratamiento de aguas tanto con fines de potabilización como con fines de acondicionamiento en la industria y tratamiento de efluentes. Las principales aplicaciones en la industria son:

- Industria papelera, la cual es conocida por el elevado consumo de agua. Sus aguas residuales se caracterizan porque suele estar coloreadas debido a la presencia de lignina, lignosulfatos o derivados clorados, los cuales se forman durante los procesos de blanqueo de la pasta. Como la mayoría de los compuestos cromóforos son aniones, éstos serán rechazados por las membranas de nanofiltración, con la ventaja adicional de presentar una mayor resistencia al ensuciamiento por los efectos electrostáticos que presentan estas membranas. Con respecto a las densidades de flujo, éstas son elevadas, incluso superiores a las obtenidas en UF, por las características que presentan éstas membranas [29].
- Industria láctea, se aplica la nanofiltración tanto en operaciones de concentración como de separación. Cabe citar como ejemplos la desmineralización de permeados procedentes de la Ultrafiltración del lactosuero, o la conversión del lactosuero salino en lactosuero dulce para la fabricación de queso tipo Cheddar. El rendimiento de la operación de desmineralización, depende del tipo de membrana, producto y tipo de operación: con o sin diafiltración. Diferentes investigadores indican valores de desmineralización del 28-43% para permeados de ultrafiltración de lactosuero dulce y del 44% para lactosuero salino [29].
- Producción de agua potable, la nanofiltración se aplica con el fin de separar compuestos orgánicos de reducido peso molecular, herbicidas y nutrientes, así como sales divalentes y la dureza.
- Por otro lado, el autor Bernaola, P. (1995) enumera las ventajas de la nanofiltración frente a otros procesos de ablandamiento entre las que cabe destacar: el menor requerimiento de espacio, reducción en el consumo de cloro, gran versatilidad y/o la facilidad de operación [30].
- Procesos biotecnológicos, como obtención de ciclodextrina por vía enzimática, en fase líquida mediante un proceso combinado de UF+NF. La operación de UF después del reactor permite llevar a cabo la separación de la ciclodextrina y la recirculación de la enzima. Posteriormente, la ciclodextrina se concentra utilizando NF, como etapa previa a su secado por atomización [29].

- Industrias farmacéutica, se utiliza la NF para la separación de los antibióticos de los caldos de cultivo. La NF es utilizada para concentrar la disolución que contiene los antibióticos hasta valores próximos a su límite de solubilidad, ajustando el pH y la temperatura [29].
- Tratamiento de aguas de lavado de levaduras. Éstas son producidas por fermentación aeróbica de azúcares, separándose posteriormente mediante procesos de centrifugación o filtración. Finalmente, se lavan con agua y se secan para su venta como productos de alimentación animal. Los efluentes de este proceso, con elevado contenido en azúcares, pigmentos coloreados y otros compuestos, generan elevados valores de DBO y DQO. Las membranas de NF permiten rechazar el 97% de las sustancias consumidoras de oxígeno [29].
- Eliminación de contaminantes. En aguas de lavados de minerales, se aplicaron membranas de nanofiltración para eliminar sulfatos y otros iones en condiciones ácidas (pH 2-4) procedentes de efluentes de las minas de carbón y oro [31].

1.5.8. Ósmosis inversa

El mecanismo de transporte característico de las membranas de ósmosis inversa es el de disolución-difusión, donde el agua se disuelve en la capa superficial de la membrana y después se difunde a través de una capa sin poros de la misma. Así pues, el rechazo es función de la solubilidad relativa del soluto y el disolvente [26].

Este modelo de disolución-difusión parece que permite predecir correctamente el comportamiento de las soluciones compuestas de una sola sal iónica, que actúan frente a la ósmosis como si se tratara de una filtración. Sin embargo, su capacidad de predicción del comportamiento para los solutos orgánicos es menos fiable. Este modelo predice con bastante exactitud el flujo neto de agua, que desciende al aumentar la presión osmótica a causa de la acumulación de solutos cerca de la superficie.

El mecanismo de transporte característico de las membranas de ósmosis inversa es, pues, el de disolución-difusión, según el cual las sustancias primero se disuelven en la membrana y luego se difunden a través de ella.

1.5.9. Aplicaciones de la ósmosis inversa

La ósmosis inversa se utiliza en:

- Acondicionamiento de aguas para la industria
 - Tratamiento de aguas residuales industriales
 - Desalación del agua de mar
-
- Acondicionamiento de aguas para la industria. Su aplicación es principalmente en aquellas industrias que por características de proceso necesitan una cierta calidad de agua alimento como ocurre, por ejemplo, con el tratamiento de aguas subterráneas con el fin de que sean aptas para la industria farmacéutica [32].
 - Tratamiento de aguas residuales industriales. Se utilizan membranas de OI para la reducción de contaminantes en las aguas residuales industriales [33] [34] [35] [36]. Por ejemplo en el tratamiento de aguas residuales de la industria cárnica, con el fin de poder reutilizar dicho efluente [37]. También se emplean estas membranas para el tratamiento de aguas residuales de aceite vegetal logrando la retención del 99.4% de los sólidos disueltos totales y un 98.2% de la retención de la DQO, además de algo de color [38].
 - Desalación del agua de mar. La ósmosis inversa se ha desarrollado durante los últimos 40 años de forma que supone un 44% en el mundo de la desalación en capacidad de producción, y una participación del 80% en el número total de plantas desaladoras en todo el mundo. El uso de la desalación de membrana se ha incrementado conforme los materiales han mejorado y los costes han disminuido. Hoy en día, membranas de ósmosis inversa, es la tecnología líder para las instalaciones de desalación de agua del mar y aguas salobres [39].

1.5.10. Aplicación de membranas a aguas residuales de tenería

Tal y como se ha mencionado en el Apartado 1.1, las industrias de curtidos generan elevadas concentraciones de materia orgánica y sales (sulfatos, cloruros y cromo trivalente).

El cromo trivalente tradicionalmente es el problema más importante desde el punto de vista medioambiental. Actualmente la mayoría de las industrias de curtido agotan sus baños residuales de cromo reduciendo al máximo la cantidad de cromo trivalente en el agua, pero esta reducción no es suficiente para evitar que luego tenga que ser tratado en la planta depuradora.

Además, otros baños residuales han sido objeto de estudio por su importante carga contaminante. De este modo, varios autores han investigado sobre la aplicación de la tecnología de membranas a diferentes aguas residuales de curtidos y sobre la posible reutilización de productos químicos. Se han considerado las referencias de aquellos baños residuales que mayor contaminación aportan al agua residual de tenería.

Aplicación de membranas en el agua residual en el proceso de **pelambre**:

- Cortese y Drioli (1982), estudiaron el tratamiento de aguas residuales de pelambre mediante la aplicación de ultrafiltración con membranas orgánicas no celulósicas. En sus ensayos obtuvieron rechazos de más de un 80% (el parámetro analizado para calcular estos rechazos fue el nitrógeno proteico) y una reutilización de inorgánicos de aproximadamente un 95%. El factor de concentración alcanzado fue 4.5 [40].

- Collivignarelli y Barducci (1984), recopilaron datos de caracterización del baño residual de pelambrado, así como las técnicas para su tratamiento. Estudiaron distintas técnicas de tratamiento de aguas residuales de pelambre y concluyeron que la ultrafiltración es la mejor técnica para la reutilización de agua y productos químicos. La reutilización de aguas con un contenido de un 50% en sulfuros contribuía a la reducción de sulfuros y a su vez sulfatos en las aguas residuales. Se mencionan datos sobre planta de ultrafiltración de membranas tubulares fabricada con poliamidas que operaba a temperatura de 45°C. Esta temperatura disminuye el valor de la viscosidad del agua favoreciendo el filtrado [41].
- Cassano, Drioli y Molinari (1997) vuelven a aplicar la ultrafiltración al baño residual de pelambre, pero ahora el proceso de pelambre se realiza mediante aplicación de enzima la cual reduce la cantidad de sulfuro al agua residual. Para llevar a cabo el ensayo utilizaron un módulo de membrana de arrollamiento en espiral, el cual estaba formado por una membrana de polisulfona, siendo el corte molecular de 20KDa. Las condiciones de operación fueron de una presión de entrada de 3bares, una presión de salida de 1.4 bares y un flux de permeado de 30 l/m²·h [42].
- J.A. Mendoza (2000), en su tesis doctoral, aplica la ultrafiltración al tratamiento de aguas residuales de pelambre en las industrias de curtidos. Concretamente, se estudiaron los diferentes protocolos de limpieza ya que el principal problema de la aplicación industrial del proceso era el ensuciamiento de las membranas [43].

Aplicación de membranas en el agua residual del proceso de **píquel**:

Si bien no se encuentran referencias directas en bibliografía, se incluyen a continuación aplicación de la NF a aguas residuales de parecidas características (alta concentración de iones, presencia de materia orgánica y pH ácido).

- Gilron J. et al. (2000), estudiaron el análisis del rechazo de sales mediante la aplicación de dos membranas de nanofiltración. Las membranas ensayadas fueron la NF200 y la NF45, suministradas por Dow Europa. Estudiaron el rechazo de iones tras la mezcla de una disolución de cloruro sódico con un polielectrolito. Se encontró que, a mayor concentración de polielectrolito en la mezcla menor retención se producía de iones cloruro en ambas membranas [44].
- Tanninen J. et al. (2002), estudiaron el rechazo de los iones Na^+ y de Mg^{+2} . El rango de pH ensayado fue de 0.5 a 7. Utilizaron distintas concentraciones de iones con dos membranas, la membrana de nanofiltración NF45 y la Desal DK5 cuyos puntos isoeléctricos son 6.5 y 4 respectivamente. La membrana NF45 mostró mejores valores de rechazo de iones. El rechazo fue entre un 97.5-99.5% de iones Mg^{+2} , mientras que la retención de Na^+ varió entre el 80-40%. El menor rechazo de iones Na^+ se produjo a pH cercanos al punto isoeléctrico. También demostraron que el rechazo de iones Na^+ disminuía con el aumento en el agua alimento de iones Mg^{+2} [45].
- Qin Jian-Jun et al. (2004), estudiaron la influencia del pH alimento en el pH del permeado y en el rechazo de iones bajo condiciones ácidas mediante membranas de nanofiltración. La membrana que utilizaron fue la Desal 5DK. Los ensayos se realizaron a valores de pH comprendidos entre 1 y 7. A valores de pH en el alimento mayores al punto isoeléctrico, el pH del permeado era menor que el pH del alimento, mientras que a valores de pH en el alimento menores al punto isoeléctrico el pH del permeado era mayor que el del alimento. El punto isoeléctrico estaba entre el valor de pH 4.25 y 4.55. Concluyeron que el pH alimento tenía una influencia significativa en la repulsión electrostática entre iones y la carga de la superficie de membrana [46].
- Hagemeyer G. y Gimbel R. (1998), estudiaron la retención de sales mediante NF a diferentes pH. Las membranas que utilizaron fueron Desal 5DK y la PVD1 con puntos isoeléctricos (PI = 4). Estudiaron la retención de NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 a diferentes concentraciones y diferentes pH llegando a las siguientes conclusiones:

- A menor concentración de NaCl en el alimento, mayores valores de retención del mismo.
- A menor concentración de Na₂SO₄ en el alimento, mayores valores de retención del mismo.
- A mayor concentración CaCl₂ en el alimento, mayor es la retención del mismo.

Cuando en el alimento se tenía la mezcla de Na₂SO₄ y NaCl, el rechazo mayor se producía en el ión SO₄⁻² seguido del Na⁺ y por último del Cl⁻. El menor rechazo se produce a valores cercanos al PI [47].

- Mohammad A.W. et al. (2003), realizaron un modelo el cual puede utilizarse como herramienta preliminar para predecir densidad de flujo y el rechazo de sales multicomponentes mediante membranas de NF. El flujo de permeado lo calculan basándose en la concentración de iones en la superficie de la membrana [48].
- Szoke Szabolcs et al. (2002), estudiaron el rechazo de dos cationes, el Ca⁺² y el Na⁺, y de dos aniones el Cl⁻ y el SO₄⁻², mediante la aplicación de dos membranas de NF, la NF255 y la NF45. Estudiaron el rechazo en función del pH, la presión y la temperatura. Además, estudiaron tanto el comportamiento de cada ión por separado como la mezcla de todos. Concluyeron que a pH 4-5, en la NF255 se producía menor rechazo de Na⁺ y de Cl⁻, mientras que en la NF45 se producía a pH 7-8. La retención de Ca⁺² aumentaba en ambas membranas a pH bajos. El ión SO₄⁻² aumentaba su rechazo a pH mayores a 4. La mezcla de iones SO₄⁻² y Ca⁺² en ambas membranas no se ve influenciado el rechazo con el pH manteniéndose más o menos constante de un orden de 80-90%. Mientras que la mezcla de CaSO₄ y Na₂SO₄ a pH mayores a 4 el rechazo alcanza valores alrededor de 80-90%, a valores de pH menores a 4 disminuye hasta rechazos de 30% [49].

Aplicación de membranas en el agua residual del proceso de **curtición**:

- Taleb-Ahmed y Taha (2002), estudiaron la influencia físico-química en la retención de iones cromo durante la nanofiltración. Afirmaron que la retención de cromo trivalente dependía principalmente de la presión, pH y la concentración de iones cromo. Además, defendieron también que la retención no se ve casi afectada por la presencia de sales monovalentes en la disolución, debido al efecto Donnan. En presencia de sulfato de sódico el rechazo de iones cromo es de un 88% [50].
- Scholz y Lucas (2003), propusieron la aplicación de membranas con el fin de reutilizar y recuperar productos en tenerías. Aplicaron membranas en la línea de pelambre con el fin de reutilizar los productos obtenidos. Usaron membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa en los baños de curtición con el fin de concentrar el cromo para luego reutilizarlo [51].
- Ortega y Lebrun (2005), estudiaron la aplicación de nanofiltración en la reutilización de cromo trivalente. Evaluaron el comportamiento de varias membranas de nanofiltración con un efluente formado por sulfato de cromo. Llegaron a la conclusión que tras 2 horas de operación, el flujo de permeado se estabilizaba. También concluyeron que el pH de la disolución influía considerablemente sobre la retención de los iones cromo [52].
- Cassano, Pietra y Drioli (2006), estudiaron la reutilización de sales de cromo procedentes de una industria de curtidos mediante un proceso integrado de membranas. Para ello utilizan una membrana de ultrafiltración de 50-100kDa a una presión de 1.7 bar y con un FCV (factor de concentración de volumen) de 6.44. A estas condiciones consiguen un rechazo de 84% en sólidos suspendidos, un 71% en grasas y un 2.1% en iones cromo. A continuación, utilizan una membrana de nanofiltración de 150-300Da trabajando a 16 bar y a un FCV de 2.73. En estas condiciones obtienen un concentrado de 10 g/l de cromo trivalente [53].

Aplicación de membranas al agua residual de la depuradora, es decir, como **tratamiento terciario.**

- R. Suthanthararajan et al. (2004), estudiaron la posibilidad de aplicar la OI para recuperar y reutilizar el agua procedente del tratamiento secundario en el proceso de curtidos. El efluente procedente del secundario pasa en primer lugar a través de un filtro de arena, seguido de un equipo de oxidación fotoquímica donde el agua es irradiada por una lámpara UV durante 20 segundos. A continuación el efluente atraviesa un filtro de carbón activo y un sistema de ablandamiento de resinas catiónicas y fuertemente ácidas. Tras ello y previa dosificación de ácido, anti-oxidante y anti-incrustantes, pasa a través de un filtro de cartucho con un tamaño de poro de 5 micras. Seguidamente el efluente es bombeado al sistema de nanofiltración a una presión de 9.8-13.72 bar. Las membranas de nanofiltración son de arrollamiento en espiral y con un tamaño de poro de 10 Angstrom. El permeado del sistema de nanofiltración pasa directamente a la unidad de OI a una presión de 11.76-15.69 bar.

Las membranas del módulo de OI son de arrollamiento en espiral y poliamida (Hydranautics), con un tamaño de poro de 0.2 Angstrom. Las corrientes de entrada a los sistemas de membrana se ajustaron a un pH entre 7 y 8.5 y, la temperatura a 25-30 °C. Mediante el filtro de carbón activo y la oxidación fotoquímica se llegaron a eliminar hasta un 20% de DBO; y el filtro de arena consiguió eliminar la mayoría de sólidos en suspensión. Por su parte, la unidad de nanofiltración permitió eliminar hasta el 98% de sulfatos. El sistema de ósmosis inversa consiguió rechazos del 98% de STD y recuperaciones de permeado del 78%, con medias del 58%. La tendencia del flujo fue ascendente hasta llegado un momento en que comenzó a disminuir debido, posiblemente, a la precipitación de Ca y Mg. [54].

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es la reducción de la contaminación en el agua residual de una empresa de curtidos. Para ello, se comienza con un estudio de caracterización de las aguas residuales de tenería, con el fin de detectar las fases del proceso que producen mayor cantidad de contaminación.

Una vez analizadas se actuará sobre aquellas corrientes residuales que mayor contaminación aporten al efluente final, actuando de dos formas: se estudiará la posible adecuación y reutilización de aguas residuales y, a continuación, se estudiará un tratamiento para aquellas aguas residuales que, bien por proceso o por calidad, no se hayan podido reutilizar. Para estas aguas se aplicará un tratamiento físico-químico optimizado, un tratamiento con un reactor biológico secuencial y finalmente un tratamiento con membranas. Para ello, la presente Tesis Doctoral cuenta con los siguientes objetivos específicos:

- Análisis de contaminación de las diferentes corrientes residuales del proceso productivo de curtidos, con el fin de detectar las más contaminantes.
- Estudio de reutilización directa de aquellas aguas residuales con concentraciones elevadas de contaminantes.
- Estudio de las características físicas de la piel una vez aplicada la reutilización con el fin de detectar si el producto (piel) se ve afectado por el cambio del sistema productivo.
- Análisis del agua residual después de la reutilización de los baños, con el fin de confirmar la disminución de la contaminación.
- Optimización del tratamiento físico-químico actual, mediante el estudio de diferentes tipos de coagulantes, pH de adición y concentraciones de coagulantes y floculantes.

- Estudio de la aplicación de un reactor biológico secuencial (SBR) a las aguas residuales procedentes tanto del tratamiento físico-químico como del tanque de homogenización.
- Estudio de la aplicación de membranas de nanofiltración (NF) y de ósmosis inversa (OI) a las aguas residuales tratadas mediante el SBR.

METODOLOGÍA

3. METODOLOGÍA

3.1. MÉTODOS DE ANÁLISIS Y MEDIDA

En éste capítulo se presentan los métodos analíticos empleados en la presente Tesis Doctoral. Con el fin de estudiar la calidad del agua y de la piel resultante tras el proceso de curtidos, se han realizado los siguientes análisis:

- Análisis para la caracterización del agua
- Análisis para el control de los baños de cada fase del proceso de curtidos
- Análisis de fangos
- Análisis de las propiedades de la piel

3.1.1. Análisis para la caracterización del agua

Cabe comentar que no todos los parámetros se determinaron en cada una de las aguas residuales analizadas, sino que la determinación de uno u otro dependió del tipo de agua y del proceso a estudiar.

Los parámetros de medida realizados fueron los siguientes:

- pH
- Conductividad
- Turbidez
- Sólidos: totales (ST), orgánicos (SO), inorgánicos (SI), en suspensión totales (SS) y sólidos en suspensión orgánicos (denominados también en suspensión volátiles)
- Cloruros
- Sodio
- Calcio
- Sulfatos
- Sulfuros
- Cromo
- Demanda Química de Oxígeno (DQO)
- Fósforo total
- Otros análisis: nitrógeno amoniacal, nitrógeno Kjeldhal y nitrógeno orgánico

Todas las muestras se conservaron en botellas de plástico o vidrio teniendo en cuenta que el material en suspensión no debe adherirse a las paredes del recipiente. Se refrigeraron a 4°C para mantener las características de las muestras si los análisis no se realizaban el mismo día.

Medida del pH

La medida de pH se realizó con un medidor de pH de sobremesa marca “HANNA Instruments, HI-221”, precisión de ± 0.01 (Figura 3.1.)



Figura 3.1. pH-metro de sobremesa

Medida de la conductividad

La conductividad se realizó mediante el empleo de un conductímetro marca “HANNA INSTRUMENTS HI-9033 Multirange conductivity meter”, con célula 52-90, con precisión de $\pm 10 \mu S / cm$ (Figura 3.2.).



Figura 3.2. Conductímetro

Medida de la turbidez

Principio operatorio

La turbidez es un parámetro que indica la existencia de materia coloidal en el agua. El instrumento que mide la turbidez se denomina turbidímetro (Figura 3.3.).

Atendiendo a las indicaciones de la EPA (Environmental Protection Agency), se mide la luz reflejada en un ángulo de 90°C procedente de un rayo de luz que se hace pasar por la muestra. La medida de la turbidez se expresa en NTU (“Nephelometric Turbidity Units”). El instrumento se calibra mediante disoluciones de turbidez conocida y preparadas según la EPA (patrones de 5, 40 y 400 NTU).

Material

- Turbidímetro DINKO D-112.
- Viales para medir la turbidez de las muestras.
- Viales con disoluciones patrón de turbidez para calibrar.

Procedimiento

1. Se calibra el aparato con los patrones.
2. Se llenan los viales con la muestra a analizar y se introduce en el turbidímetro.
3. El aparato selecciona automáticamente la escala adecuada de medida (5, 40, 400 NTU) y da el valor de NTU de la muestra.



Figura 3.3. Turbidímetro

Medida de los sólidos

Sólidos totales, orgánicos e inorgánicos

Principio operatorio

Para la determinación de los sólidos totales, los orgánicos e inorgánicos se siguió la Norma UNE 77-030-82. Los sólidos totales se calculan llevando el agua residual hasta 105°C y los sólidos inorgánicos llevando el residuo seco hasta 550°C. Los sólidos orgánicos son la diferencia entre el residuo seco y el calcinado a 550°C.

Material

- Pipeta de 50 ml.
- Estufa calentada a 103°C marca DIGIHEAT 2000, temperatura máxima 250°C, (Ref. 2001244).
- Mufla calentada a 550°C marca HOBERSAL, con temperatura máxima de 1200°C, modelo HD150.
- Desecador.
- Cápsula de cerámica.
- Balanza de análisis, marca AG METTER TOLEDO.

Procedimiento

1. Se pesa una cápsula de porcelana en la balanza de precisión.
2. Se toma 50 ml. de agua residual y se introducen en la cápsula.
3. Se pone la cápsula en el baño termostatado para evaporar el agua.
4. Tras su evaporación, se coloca en la estufa a 103-105 °C durante unos 30 minutos.
5. Se pesa la cápsula de nuevo; con estos datos se determinarán los sólidos totales.
6. Se toma la cápsula con los sólidos y se mete en la mufla a 550 °C durante 1 hora.
7. Se pesa la cápsula; con los datos obtenidos se determinan los sólidos orgánicos e inorgánicos.

Cálculos

- *Sólidos Totales (ST)*

$$\frac{\text{mg ST}}{l} = \frac{(B - A) \times 10^6}{V_{\text{muestra}} \text{ (ml)}} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde,

B: Peso de la cápsula + residuo secado a 105°C, en gramos

A: Peso de la cápsula, en gramos

V_{muestra} : volumen de la muestra, en mililitros.

- *Sólidos Inorgánicos (SI)*

$$\frac{\text{mg SI}}{l} = \frac{(C - A) \times 10^6}{V_{\text{muestra}} \text{ (ml)}} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde,

C: Peso de la cápsula + residuo secado a 550°C, en gramos

A: Peso de la cápsula, en gramos

V_{muestra} : volumen de la muestra, en mililitros.

- *Sólidos Orgánicos (SO)*

$$\frac{\text{mg SO}}{l} = \frac{ST - SI}{V_{\text{muestra}}} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

donde,

ST: Sólidos totales, en miligramos

SI: sólidos inorgánicos, en miligramos

V_{muestra} : volumen de la muestra, en litros.

Sólidos en suspensión totales y volátiles

Principio operatorio

Para la determinación de los sólidos suspendidos totales se utilizó el método descrito en el *Standard Methods* [55], en el que se filtra una muestra homogeneizada a través de un filtro de fibra de vidrio, y el residuo retenido en el mismo se seca a 103°C durante una hora. El aumento de peso del filtro representa los sólidos totales en suspensión.

Para la determinación de los sólidos suspendidos volátiles se utilizó el método descrito en el *Standard Methods* [55], en el que el residuo obtenido con el anterior método se incinera a 550°C durante una hora. La pérdida de peso por ignición con respecto al residuo retenido en la etapa previa representa los sólidos volátiles.

Material

- Estufa calentada a 103°C marca DIGIHEAT 2000, temperatura máxima 250°C, (Ref. 2001244).
- Mufla calentada a 550°C marca HOBERSAL, con temperatura máxima de 1200°C, modelo HD150.
- Desecador.
- Agitador magnético modelo (SBA-159) de AFORA.
- Balanza de análisis, marca AG METTER TOLEDO.
- Montaje de filtración formado por un kitasatos, un embudo decantación y filtros de fibra de vidrio de 0.45 micras (ver Figura 3.4).

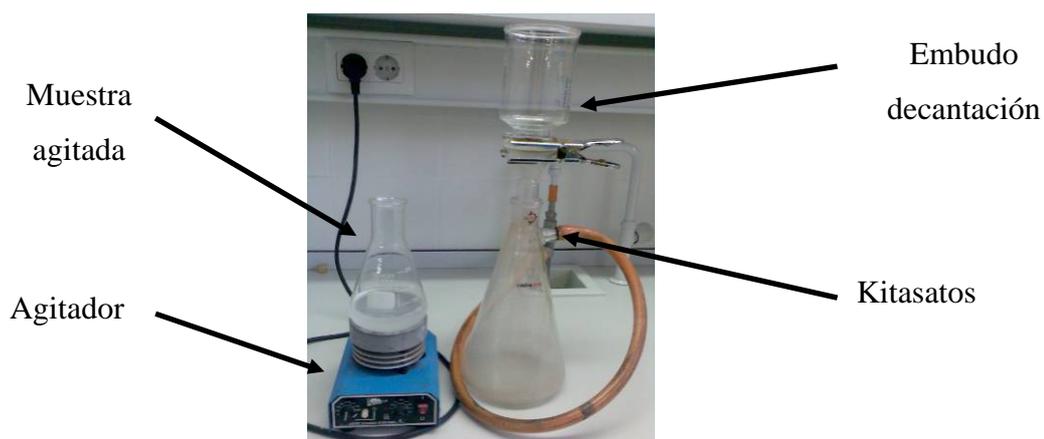


Figura 3.4. Montaje de filtración de sólidos en suspensión

Procedimiento

1. Se monta el equipo de filtrado junto con el filtro y se inicia la succión.
2. Para ajustar el filtro, se humedece con una pequeña cantidad de agua destilada.
3. Se filtra un volumen medido de muestra bien homogeneizada la cual proporciona un residuo no mayor de 200 mg. Se lava con tres volúmenes sucesivos de agua destilada, permitiendo el drenaje completo del filtro entre los lavados y se continúa succionando durante unos tres minutos después de terminar el filtrado.
4. Se seca el filtro en la estufa a 103°C durante una hora.
5. Se deja enfriar en el desecador y se pesa.
6. Se repite el ciclo de secado, enfriamiento, desecación y pesado. Este peso, B, es el que se utiliza para realizar los cálculos.
7. A continuación, se incinera el filtro en la mufla a 550°C durante 15 ó 20 minutos.
8. Se deja enfriar en el desecador y se pesa.
9. Se repite el ciclo de incineración, enfriamiento, desecación y pesado. Este peso, C, es el que se utiliza para realizar los cálculos.

El análisis se realiza por duplicado, para reducir el grado de error.

Cálculos

- *Sólidos Suspendidos totales (SST)*

$$\frac{\text{mg SST}}{l} = \frac{(B - A) \times 10^6}{V_{\text{muestra}} \text{ (ml)}} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde,

B: Peso del filtro + residuo secado a 103°C, en gramos

A: Peso del filtro, en gramos

- *Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)*

$$\frac{\text{mg SSV}}{l} = \frac{(B - C) \times 10^6}{V_{\text{muestra}} \text{ (ml)}} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

donde,

B: Peso del filtro + residuo secado a 103°C, en gramos

C: Peso del filtro + residuo incinerado a 550°C, en gramos

Medida de cloruros

Principio operatorio

Las medidas de cloruros se han realizado mediante “kits” de MERCK (Ref. 1.14730.0001). Los iones cloruro reaccionan 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 fotométricamente.

Material

- Espectrofotómetro marca SPECTROQUANT NOVA 30 de Merck.

Procedimiento

1. Se pipetea 1 ml de la muestra preparada en un tubo de ensayo.
2. Se añade 2,5 ml del reactivo Cl-1 con ayuda de una pipeta, y se mezcla.
3. Se agrega 0,5 ml del reactivo Cl-2 y se mezcla todo.
4. Se deja en reposo durante 1 minuto (tiempo de reacción).
5. Se introduce la muestra de medición en una cubeta de 10 mm y se mide en el espectrofotómetro.

El rango de medida fue de 10-250 mg/l de Cl⁻.

Medida de sodio

Principio operatorio

Las medidas de sodio se han realizado mediante “kits” de MERCK (Ref. 1.00885.0001). Los iones cloruro, equivalentes a los iones sodio, reaccionan con tiocianato de mercurio (II) dando cloruro de mercurio (II) poco disociado. El tiocianato aquí liberado, con iones hierro (III) forma tiocianato de hierro (III) rojo que se determina fotométricamente.

Material

- Espectrofotómetro marca SPECTROQUANT NOVA 30 de Merck.

Procedimiento

1. Se pipetea 0.5 ml del reactivo Na-1k en la cubeta de reacción, se cierra y se mezcla.
2. Se añade 0.5 ml de la muestra a analizar.
3. Se cierra la cubeta y se mezcla.
4. Se deja reposar durante 1 minuto (tiempo de reacción)
5. Se mide la muestra en el espectrofotómetro.

El rango de medida fue de 10-300 mg/l de Na⁺.

Medida de calcio

Principio operatorio

Las medidas de calcio se han realizado mediante “kits” de MERCK (Ref. 1.00858.0001). En disoluciones neutras los iones calcio reaccionan con púrpura de ftaleínas formando un colorante violeta que se determina fotométricamente.

Material

- Espectrofotómetro marca SPECTROQUANT NOVA 30 de Merck.

Procedimiento

1. Se pipetea 1 ml de la muestra a analizar en la cubeta de reacción, se cierra y se mezcla.
2. Se añade 1 ml de reactivo Ca-1k y se mezcla.
3. Se deja en reposo durante 3 minutos (tiempo de reacción)
4. Se añade 0.5 ml de reactivo Ca-2k a la cubeta
5. Se cierra la cubeta y se mezcla.
6. Se mide la muestra en el espectrofotómetro.

El rango de medida fue de 10-250 mg/l de Ca^{+2} .

Medida de sulfatos

Método de determinación de sulfatos (SO_4^{-2}) en concentraciones mayores a 250 mg/l

Principio operatorio

Para la medida de sulfatos se utiliza el Método gravimétrico con secado de residuos descrito en el *Standard Methods* [56], en el que el sulfato precipita en una disolución de ácido clorhídrico (HCl) como sulfato bórico (BaSO_4) por adición de cloruro de bario (BaCl_2). Tras un período de digestión el precipitado se filtra, se lava con agua hasta eliminar Cl^- , se seca y se pesa como BaSO_4 .

Material

- Manta calefactora, VIDRAFOC (Ref. 3003142).
- Estufa a 103 °C para el secado, marca DIGIHEAT 2000, temperatura máxima 250°C (Ref. 2001244).
- Desecador.
- Balanza analítica, marca AG METTER TOLEDO.
- Filtro de membrana, con tamaño de poro de 0.45 μm .
- Montaje de filtración formado por un kitasatos y un embudo decantación.

Reactivos

- Disolución de indicador rojo de metilo. Se disuelven 100 mg de sal sódica de rojo de metilo en agua destilada y diluir a 100 ml.
- Ácido clorhídrico 0.1N, Panreac (Ref. 181023.1211).
- Disolución de cloruro de bario. Se disolvió 100 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 1l de agua destilada. Se filtra a través de un filtro de membrana o papel de filtro duro antes de usarla; 1 ml es capaz de precipitar aproximadamente 40 mg SO_4^{2-} .
- Reactivo de nitrato de plata – ácido nítrico. Se disuelven 8.5 g de AgNO_3 y 0.5 ml de HNO_3 concentrado en 500 ml de agua destilada.
- Silicona.

Procedimiento

1. Se lava el filtro con unos mililitros de agua destilada y deja secar, sobre papel de filtro o similar, durante dos horas en estufa a 103°C. Se pasa al desecador hasta que se enfría y se pesa, anotando la tara del filtro.
2. Se toma un volumen de muestra clarificada que contenga aproximadamente 50 mg SO_4^{2-} , y se diluye en un volumen total de 250 ml con agua destilada.
3. Se ajusta el pH con HCl hasta 4.5-5.0 utilizando pH-metro o un indicador (color naranja del indicador rojo de metilo) y se añade de 1 a 2 ml de HCl.
4. Se calienta hasta llegar a ebullición, se añade lentamente, con agitación, la disolución templada de BaCl_2 hasta precipitación completa aparente. Se añaden entonces unos 2 ml de exceso.
5. Se digiere el precipitado a 80–90°C durante toda la noche.
6. Se recubre con una fina capa de silicona el interior del cilindro de acero inoxidable del montaje de filtración, a excepción de la parte inferior, para evitar que el precipitado de BaSO_4 quede adherido a las paredes.
7. Se filtra el precipitado de BaSO_4 a temperatura ambiente. Se lava el precipitado con porciones de agua destilada templada, hasta que los lavados estén exentos de Cl^- . Para comprobar esto se adicionan en los lavados unas gotas de reactivo nitrato de plata – ácido nítrico.
8. Se seca el filtro en estufa a 103°C durante dos horas, se pasa al desecador hasta que se enfría y por último se pesa.

Cálculos

$$\text{ppm SO}_4^{2-} = \frac{\text{mg BaSO}_4 \times 411.6}{\text{ml muestra}} \quad (\text{Ec. 3.6.})$$

Método de determinación de sulfatos (SO_4^{2-}) en concentraciones menores a 250 mg/l

Principio operatorio

Las medidas de sulfatos se han realizado mediante “kits” de MERCK (Ref. 1.14548.0001). Los iones sulfato forman con los iones bario sulfato bórico difícilmente soluble. La turbidez que así se produce se mide en el fotómetro (procedimiento turbidimétrico).

Material

- Espectrofotómetro marca SPECTROQUANT NOVA 30 de Merck.

Procedimiento

1. Se pipetea 5 ml de la muestra a analizar en la cubeta de reacción, se cierra y se mezcla.
2. Se añade una microcuchara verde rasa (reactivo SO4-1k) y se agita la cubeta firmemente cerrada hasta que el reactivo se haya disuelto completamente.
3. Se deja en reposo exactamente durante 2 minutos (tiempo de reacción).
4. Se mide la muestra en el fotómetro.

El rango de medida fue de 5-250 mg/l de Ca^{+2} .

Medida de sulfuros

Principio operatorio

Para la medición de sulfuros se utilizó el Método yodométrico, descrito en el *Standard Methods* [57] en el que se produce una oxidación del sulfuro, precipitado como sulfuro de zinc (ZnS), a azufre con yodo en medio ácido. El exceso de yodo es valorado por retroceso con tiosulfato sódico, determinándose la concentración de sulfuros presentes en la muestra.

Material

- Bomba de vacío.
- Matraz Kitasatos y embudo Buchner.
- Filtros de microfibra de vidrio, modelo FVC de ALBET (Ref. FIFVC090).
- Bureta de 25 ml.

Reactivos

- HCl 6N Panreac (Ref. 131020.1611).
- $(C_2H_5)_2Zn$ 2N (1M). Disolver 22 g de $(C_2H_5)_2Zn \cdot 2H_2O$ en agua destilada y aforar a 100 ml. Guardar la solución en frascos de cristal provistos de cuentagotas.
- NaOH 6N. Disolver, con un agitador, 24 g de NaOH en agua destilada, dejar enfriar y aforar a 100 ml. Guardar la solución en frascos de cristal provistos de cuentagotas.
- Disolución patrón de yodo ~0.025N (~0.0125M). Se disuelve de 20 a 25 g de KI en un poco de agua destilada y se añade 3.2 g de I_2 . Después de la mezcla, se diluyen hasta un volumen total de 1000 ml y se estandarizan frente a la disolución patrón de tiosulfato sódico ~0.025N, utilizando una disolución de almidón como indicador.
- Disolución patrón de tiosulfato sódico ~0.025N. Se disuelven 6.205 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en agua destilada. Se añaden 1.5 ml de NaOH o 0.4 g de NaOH sólido y se diluyen a 1000 ml.
- Disolución de almidón. Se disuelven, con agitación, 2g de almidón soluble y 0.2g de ácido salicílico como conservador en 100 ml de agua destilada caliente.

Procedimiento

1. Se pone en un frasco "Winkler" de 250 ml 8 gotas de Ac_2Zn (1), llenar con la muestra y añadir 5 gotas de NaOH 6N (añadir NaOH suficiente para obtener un pH superior a 9).
2. Se tapa sin dejar burbujas de aire bajo el tapón y se mezcla rotando enérgicamente. Se refrigera y se deja que se deposite el precipitado durante 30 minutos.

3. Se filtra la muestra, conservada según se ha indicado, con papel de filtro de microfibras de vidrio. Inmediatamente después, se pasa el papel de filtro con el precipitado a un matraz o un vaso de precipitados de 250 ml provisto de agitador.
4. Se añaden 100 ml de agua destilada, 2 ml de HCl 6N y una cantidad de la disolución patrón de yodo en exceso sobre la cantidad de sulfuro presente, p.ej. 5 ml de disolución de yodo. Si se observa que desaparece el color del yodo se añade más (con 5 – 10 ml de disolución de yodo suele ser suficiente).
5. Se agitan y se valoran por retroceso con disolución de tiosulfato sódico ~ 0.025N, añadiendo unas gotas de disolución de almidón al acercarse al punto final, y continuando hasta desaparición del color azul.

Cálculos

$$\text{ppm S}^{2-} = \frac{[(V_{\text{yodo}}(\text{ml}) \times N_{\text{yodo}}) - (V_{\text{tio}}(\text{ml}) \times N_{\text{tio}})] \times 16000}{V_{\text{muestra}}(\text{ml})} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Medida de cromo

Para la determinación del cromo se han utilizado dos métodos diferentes en función de la concentración esperada.

Método de determinación del óxido de cromo Cr_2O_3 en concentraciones mayores a 1g/l

Principio operatorio

Se oxida en medio ácido todo el cromo III a cromo VI, mediante la adición de ácido perclórico. Posteriormente se adiciona yoduro potásico en exceso. A continuación, se valora el exceso de yodo con tiosulfatos sódico en presencia de un indicador de almidón (cambio de color de pardo a azul).

Material

- Erlenmeyer.
- Bureta.
- Agitador magnético.

Reactivos

- HNO₃ 60%, Panreac (Ref. 133255.1611).
- HClO₄ 60%, Panreac (Ref. 132175.1611).
- H₂SO₄ 96%, Panreac (Ref. 131058.1611).
- Disolución de KI al 15% (15g KI en 100 ml de agua destilada), Panreac (Ref. 121542.1610).
- Disolución titulante de Na₂S₂O₃ 0.1N, Panreac (Ref. 131721.1211).
- Disolución de almidón al 1% (1g/100 ml), Panreac (Ref. 2831146.1209).

Procedimiento

El procedimiento se realiza por duplicado a las muestras.

1. Se filtra la muestra.
2. Se toma una muestra de 5 ml y se introduce en un matraz de 250 ml. Se añade en su interior, un plato poroso, 5 ml de HNO₃, 11 ml HClO₄, 4 ml de H₂SO₄ (la mezcla sulfúrico-perclórica puede ya estar preparada). Se coloca un embudo en la boca del matraz.
3. Se calienta hasta que la materia orgánica se descompone (Verde → Anaranjado), para posteriormente dejar enfriar.
4. Se diluye con 100 ml de agua destilada. Se deja hervir de 7 a 10 min. y posteriormente se deja enfriar.
5. Se añaden 10 ml de KI al 15% y se dejar reposar 10 min. en la oscuridad.
6. Se valora con Na₂S₂O₃ 0.1N utilizando almidón como indicador, el cual se añade hacia el punto final de la valoración, cuando la disolución se vuelve de color amarillento. El punto final se alcanza cuando la disolución se colora a azul blanquecino, tal y como se observa en la Figura 3.5.

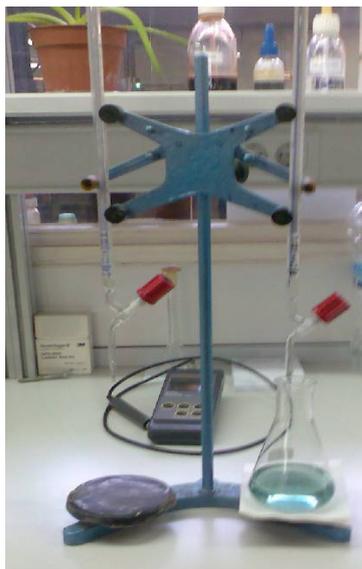


Figura 3.5. Punto final de la determinación del óxido de cromo III

Cálculos

$$\text{ppm Cr}_2\text{O}_3 = 2 \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} (\text{ml}) \times 253 \quad (\text{Ec. 3.8})$$

$$\text{ppm Cr} = \text{ppmCr}_2\text{O}_3 \times \frac{104}{152} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Método de determinación de óxido de cromo Cr_2O_3 en concentraciones menores a 1g/l

Principio operatorio

La determinación de cromo en aguas en pequeñas cantidades se realiza mediante la reducción de cromo VI a cromo III con oxidación simultánea de difenilcarbazida a difenilcarbazona seguida de formación de un complejo de cromo III-difenilcarbazona violeta rojizo, detectable mediante espectrofotometría.

Material

- Espectrofotómetro marca HACH LANGE. Modelo DR-2800.
- Erlenmeyer.
- Aforado 100 ml.

Reactivos

- Ácido sulfúrico al 96% y al 10%, Panreac (Ref. 131058.1611).
- Peróxido de hidrogeno 110V, Panreac (Ref. 131077.1211).
- Permanganato potásico 1 N, Panreac (Ref. 181529.1611).
- Hidroxido sódico al 25%, Panreac (Ref. 141929.1211).
- Difenilcarbazida, Merck (Ref. 3091.0025).

Procedimiento

1. Se filtra el agua residual.
2. Se toma una muestra de 10 ml y se introduce en un erlenmeyer.
3. Se añaden 2 ml de ácido sulfúrico al 96%, con el fin de tener un medio ácido.
4. Se pone a calentar la muestra hasta que aparecen humos blancos producidos por los óxidos de azufre que se forman. De esta forma se elimina también la materia orgánica.
5. Se deja enfriar 5 minutos y se diluye la muestra un poco con agua destilada.
6. Se introducen 20 ml de permanganato potásico (1N) con el fin de oxidar todo el cromo III a cromo VI.
7. Se calienta de nuevo, cuando comienza a hervir, se añaden 2 ml de peróxido de hidrógeno 110 volúmenes para decolorar la muestra.
8. Se deja enfriar y se añade sosa cáustica del 25% hasta la precipitación completa de todo el óxido de manganeso. Se ajusta a pH 3 mediante la adición de ácido sulfúrico al 10% y se enrasa a 100 ml.
9. Se filtra la muestra eliminando así todo el precipitado.
10. Se introduce 5 ml de la muestra clarificada en el kit para la determinación de cromo.
11. Se añade una microcuchara de difenilcarbazida y 0.05ml de ácido sulfúrico al 10%, de forma que el cromo VI se reduce a cromo III.
12. Se deja 1 minuto reaccionar, dando un color fucsia con la presencia de cromo.
13. Se mide la absorbancia en el espectrofotómetro.

Cálculos

El valor de la absorbancia está relacionado con la concentración de cromo total en el agua residual. Como se realiza una dilución 1:10 el resultado es:

$$\text{ppm de cromo total} = \text{ppm de cromo determinadas} \times 10 \quad (\text{Ec. 3.10})$$

Medida de la DQO

Método de determinación de DQO en concentraciones mayores a 500 mg/l

Principio operatorio

La DQO es la demanda química de oxígeno e indica la cantidad de oxígeno necesario para oxidar con dicromato potásico la totalidad de las sustancias oxidables presentes en la muestra de agua residual. Su medida da una idea de la carga orgánica presente en la muestra. El método seguido para el análisis de la DQO se basa en la norma UNE 77-004-89 [58]. La muestra se somete a un calentamiento en presencia ácido sulfúrico y una cantidad conocida de dicromato potásico. El exceso de dicromato se valora con sal ferrosa. La cantidad de materia oxidable es proporcional al dicromato potásico consumido. La interferencia de los cloruros se evita con la adición de sulfato mercuríco. Se prefirió esta determinación a la de tipo “kits” por las interferencias de éste método.

Material

- Equipo calefactor para análisis DQO, Hanna modelo HI 839800 (Figura 3.6).
- Erlenmeyer de 250 ml.
- Bureta de 25 ml.

Reactivos

- Disolución de sulfato de plata. Disolver 10 g de Ag_2SO_4 cristalizado en H_2SO_4 (concentrado) hasta enrasar a 1 l.
- Disolución de hierro (II) 0.25N. Disolver 9.8 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 5 ml de H_2SO_4 concentrado y diluir a 1 litro con agua destilada.
- Disolución de dicromato potásico 0.25N. Disolver 6.1295 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, previamente desecado a 110°C , en agua destilada y enrasar a 1 litro.
- Disolución de ferroína. Disolver 1.485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada y 0.695 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y diluir hasta 100 ml.
- Sulfato mercuríco sólido.

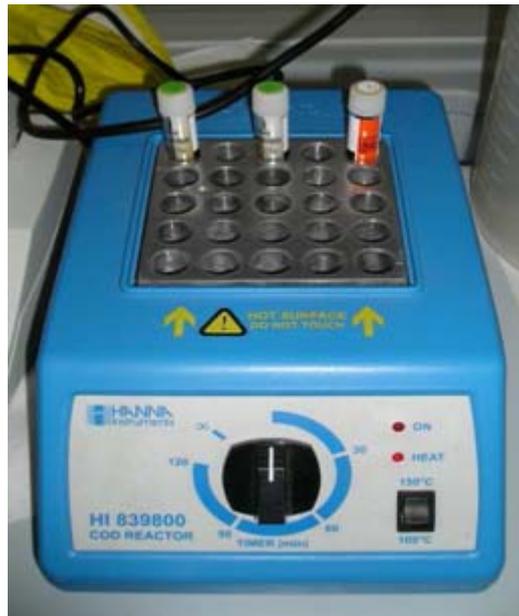


Figura 3.6. Equipo calefactor para análisis de la DQO

Procedimiento

1. Se pipetea 2 ml de muestra a analizar.
2. Se añaden 2 ml de solución de dicromato potásico 0.25N.
3. Se añade 33.3 g/l de sulfato de mercurio.
4. Se añade 3 ml de ácido sulfúrico el cual contiene 10g/l de sulfato de plata.
5. Se calientan hasta llegar a ebullición durante dos horas.
6. Se deja enfriar y se valora con la solución de hierro (II) 0.25N, utilizando ferroina como indicador (5-6 gotas).
7. Se realiza paralelamente una determinación “blanco” tomando 2 ml de agua destilada y realizando las mismas operaciones que para la muestra.

Cálculos

Se calcula la DQO en mg de oxígeno por litro de la siguiente manera:

$$\text{ppm DQO} = \frac{8000 \cdot (V_0 \text{ (ml)} - V_m \text{ (ml)}) \cdot N}{V \text{ (ml)}} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

donde,

V_o = volumen de Fe (II) gastado para el blanco.

V_m = volumen de Fe (II) gastado para la muestra.

N = normalidad de la solución de Fe (II).

V = volumen de muestra (2 ml).

El error del método es de un 5%.

Método de determinación de DQO en concentraciones menores a 500 mg/l

Principio operatorio

Estas medidas de la DQO se han realizado mediante “kits” de MERCK (Ref. 1.14540.0001). La DQO (demanda química de oxígeno) se determina mediante la oxidación en medio ácido (ácido sulfúrico) y caliente con dicromato potásico y sulfato de plata como catalizador. Los cloruros son enmascarados con sulfato de mercurio. A continuación se determina fotométricamente la concentración de los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ amarillos no consumidos.

Material

- Fotómetro marca SPECTROQUANT NOVA 30 de Merck (Figura 3.7.).
- Termoreactor TR 300 de Merck.

Procedimiento

1. Se agita por balanceo la cubeta de reacción para poner en suspensión el sedimento
2. Se toma una muestra a analizar 3 ml y se vierte cuidadosamente por la pared de la cubeta, mediante una pipeta.
3. Se cierra firmemente la cubeta con la tapa roscada
4. Se toma la cubeta por la tapa roscada y se mezcla.
5. Se calienta la cubeta 120 minutos a 148°C en el termoreactor precalentado.
6. Se saca la muestra del termoreactor y se deja enfriar.
7. Al cabo de 10 minutos agitar la cubeta y dejar enfriar a temperatura ambiente.
8. Medir en el fotómetro.

El rango de medida fue de 10-150 mg/l de DQO. Las muestras analizadas del rechazo de membranas se diluyeron todas 1:10.

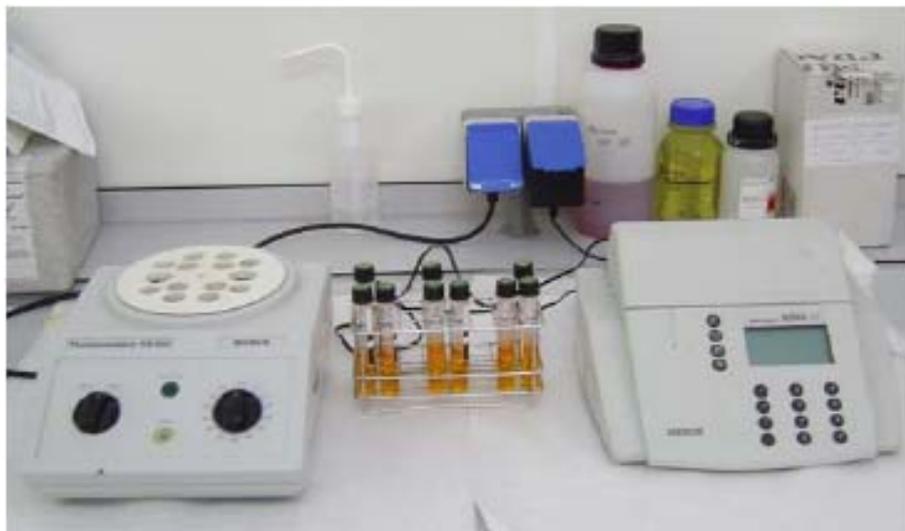


Figura 3.7. Espectrofotómetro y termoreactor de la DQO

Medida del fósforo total

Principio operatorio

Las medidas de fósforo se han realizado mediante “kits” de MERCK (Ref. 1.14729.0001). Ésta medida es necesaria, puesto que es un nutriente esencial para los microorganismos. La determinación consiste en la reacción de los iones fosfato con los iones del ácido molibdato en una disolución de ácido sulfúrico dando lugar al ácido molibdofosfórico. Este ácido se une al ácido ascórbico dando lugar al azul de fosfomolibdeno que se puede determinar fotométricamente.

Material

- Fotómetro marca SPECTROQUANT NOVA 60 de Merck.

Procedimiento

1. Se pipetea 1 ml de la muestra.
2. Se añaden dos gotas de reactivo P-1K. Se cierra la cubeta y se mezcla. Se añaden dos gotas porque la DQO de la muestras es elevada y así se evitan las interferencias.
3. Se calienta la cubeta a una temperatura de 120°C, durante 30 min.
4. Se espera a que la cubeta esté a temperatura fría.

5. Se añade una gota del P-3K. Se cierra y se agita la cubeta vigorosamente hasta que todo el reactivo se ha disuelto.
6. Se esperan 5 minutos hasta que haya reaccionado.
7. Se introduce la cubeta dentro del espectrofotómetro y se anota el valor de lectura.

Otros análisis: Nitrógeno amoniacal, nitrógeno Kjeldhal y nitrógeno orgánico

El análisis del nitrógeno total se realizó mediante la reacción con sulfato potásico en medio ácido y usando sulfato de mercurio como catalizador. Posteriormente en medio alcalino se destila y se absorbe el amoniaco en una disolución ácida. Finalmente, se determina por un método colorimétrico. La determinación del nitrógeno amoniacal se realiza de la misma forma pero sin la digestión previa, por diferencia entre nitrógeno total y el amoniacal se calcula el nitrógeno orgánico.

Este análisis se realizó en el Instituto de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente (IIAMA), debido a la falta de equipos en nuestro laboratorio.

3.1.2. Análisis para el control de los baños de cada fase del proceso de curtidos

Los parámetros de control de los baños fueron:

- Densidad
- Alcalinidad
- pH

Medida de la densidad

La densidad en grados baume (°Be) se mide mediante un densímetro (aerómetro) marca PATRÓN, escala 1-10°Be y 10-20°Be con error menor al 0.1°Be (100g/l equivalen a 9°Be).

Medida de alcalinidad

Principio operatorio

Determinación de alcalinidad en ml de ácido añadido.

Material

- Erlenmeyer.
- Agitador y base agitadora magnética.
- Bureta.
- Papel de filtro Albert, gramaje 60g/m² (Ref. 2502102).

Reactivos

- Ácido clorhídrico 0.1 N, Panreac (Ref. 181023.1211).
- Fenolftaleína, Panreac (Ref. 131325.1208).

Procedimiento

1. Se filtra la muestra de agua a analizar con papel de filtro.
2. Se toman 25 ml.
3. Se añade unas gotas de fenolftaleína (indicador de 8-10).
4. Se valora con ácido clorhídrico 0.1 N.

Cálculos

Los resultados se expresan en ml de ácido clorhídrico gastados hasta el paso del color fucsia a transparente.

Medida del pH

La medida del pH se realizó con un medidor de pH, tal y como se ha comentado en el Apartado 3.1.1.

3.1.3. Análisis del fangos

Medida de la V₃₀

La V₃₀, son los ml de fango que sedimentan para un volumen de agua residual de 1000 ml en un cono Imhoff tras un periodo de reposo de 30 minutos. En el caso de esta Tesis doctoral la V₃₀ se refiere a un volumen de muestra de 900 ml de agua residual ya que este volumen varía debido a la adición de productos químicos tales como

coagulantes, floculantes, NaOH y HCl. Este parámetro se empleó tanto para los ensayos realizados de “jar test” como en los de tratamientos biológicos.

Estudio de la viabilidad celular

El análisis de viabilidad celular consiste en estudiar mediante el empleo de técnicas de tinción con fluorocromos específicos y observación microscopía de epifluorescencia la viabilidad celular bacteriana de una muestra.

Este análisis se realizó en el Instituto de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente (IIAMA).

3.1.4. Análisis de las propiedades de la piel

Los parámetros de medida en la piel fueron:

- Tracción
- Desgarro
- Elasticidad

Estos análisis son necesarios para comprobar que las características de las pieles que han sido procesadas con baños reutilizados son adecuadas.

Medida de la tracción

Principio operatorio

Se aplica la norma UNE EN ISO 59-005-94, o bien, ISO 3376:1976 [59], según la cual se determina la resistencia a la tracción en todo tipo de pieles.

Se toma una probeta de piel, previamente acondicionada y medida su espesor, y se determina la fuerza necesaria para la rotura. Se calcula el cociente entre la fuerza de rotura y la sección de la probeta y se le denomina resistencia a la tracción.

Material

- Troquel, para cortar probetas.
- Micrómetro, según norma UNE 59-003.

- Dinamómetro, con velocidad de desplazamiento de las mordazas constante de 100mm/min \pm 10mm/min. Las mordazas sujetan la piel para evitar que se resbalen (Figura 3.9).
- Probeta de ensayo, para ello se toma una probeta de acuerdo con la norma UNE 59-023, mediante un troquel de las dimensiones que se indican en la Figura 3.8.

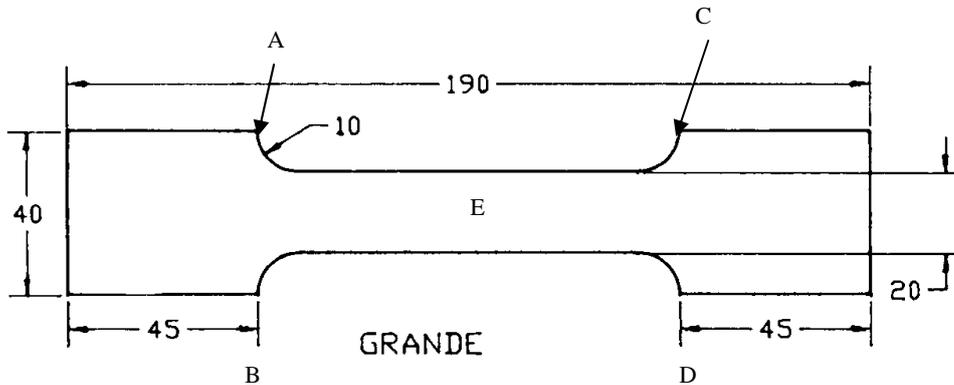


Figura 3.8. Dimensiones probeta de tracción

Procedimiento

1. Se mide la anchura de la probeta en tres puntos sobre la cara de flor y en otros tres sobre la cara carne, en el punto E y a media distancia entre los puntos E y AB, CD.
2. Se mide el espesor de la probeta según la norma UNE 59-003. La medida se efectúa en tres puntos, en el punto E y a media distancia entre los puntos E y AB, CD.
3. Se calcula el área de la sección transversal de la probeta multiplicando su anchura media por su espesor medio.
4. Se regula la distancia entre las mordazas del dinamómetro a 50mm. Se ajusta la probeta en las mordazas de forma que los bordes de ésta sigan en las líneas AB, CD.
5. Se pone en funcionamiento la máquina hasta la rotura de la probeta. Se considera como fuerza de rotura el valor máximo alcanzado por la fuerza de tracción.

Cálculos

Se calcula la resistencia a la tracción dividiendo la fuerza de rotura en Newtons por el área de la sección transversal de la probeta en mm². Se expresa el resultado en MPa (N/mm²).



Figura 3.9. Dinamómetro

Medida del desgarro

Principio operatorio

Se aplica la norma UNE 59-024-83 o bien ISO 3377 [60], según la cual se determina la resistencia al desgarro, para todo tipo de cueros.

Una probeta rectangular de cuero, a la que se ha practicado una entalladura interior, de forma y dimensiones prescritas, es colocada sobre un accesorio especial solidario con las mordazas de una máquina de ensayos de tracción. La fuerza máxima encontrada durante el ensayo, se considera la fuerza de desgarro del cuero ensayado.

Material

- Troquel según la Figura 3.10. (A). Desgarro trapecio, (B) desgarro pantalón, (C) desgarro de puntada. En el presente estudio se utilizó la probeta (A). Dispositivo de medida del espesor según norma UNE 59-003.
- Máquina de ensayos de tracción, con velocidad de desplazamiento constante de las mordazas de $100\text{mm}/\text{min} \pm 20\text{mm}/\text{min}$ (Figura 3.9.).

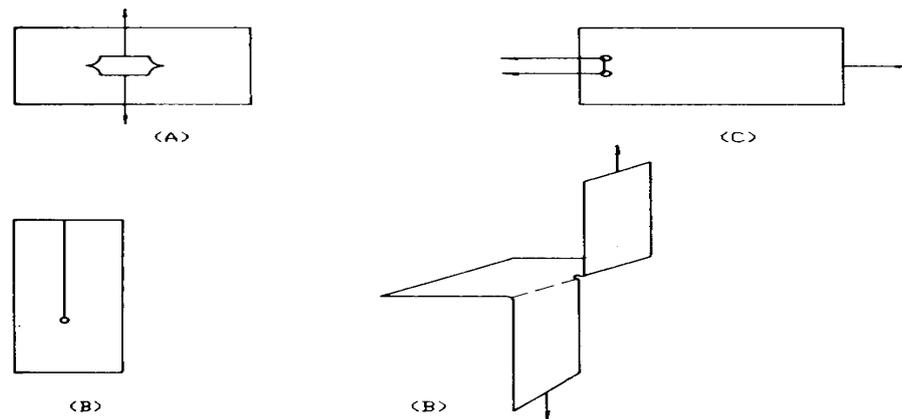


Figura 3.10. Probetas de desgarro

Procedimiento

1. Se ajusta la máquina de ensayo, de forma que los extremos doblados de los accesorios de mordazas se toquen.
2. Se coloca la probeta sobre estos extremos de forma que los mismos queden totalmente fijados a las mordazas.
3. Se pone en funcionamiento la máquina hasta el desgarre de la probeta y se considera como medida, el valor máximo alcanzado por la fuerza de tracción en el transcurso del ensayo.

Cálculos

Se anota la fuerza de desgarro en Newtons. Se indica el espesor de la probeta según UNE 59-003.

Medida de la elasticidad

Principio operatorio

Se aplica la norma UNE 59-025-83 o bien ISO 3379 [61], según la cual se determina la extensión y la resistencia a la elasticidad de la flor del cuero, para cueros destinados a empeine de calzado.

Material

- Aparato de elasticidad según Figura 3.11.
- Abrazadera, la cual se utiliza para fijar firmemente el borde de las probetas de cuero en forma de disco, dejando su parte central en libertad de movimiento.
- Mecanismo destinado a presionar una bola de acero sin rotación, contra el centro del lado carne de la probeta y provisto de un dispositivo para medir la fuerza aplicada. Dispositivo para medir la extensión de la probeta.
- Probetas de 5 cm de diámetro.



Figura 3.11. Aparato para medir la elasticidad de la flor

Procedimiento

1. Se fija en el aparato la probeta acondicionada con su lado carne en contacto con la bola y su lado flor, plano (Figura 3.12).
2. Se aumenta la presión a una velocidad de aproximadamente 0.2 mm/s y se observa la flor para determinar el momento en que se produce el agrietamiento. Cuando aparece el agrietamiento de la flor, se anota la fuerza aplicada y la extensión resultante.



Figura 3.12. Fijación de la probeta de elasticidad al aparato de tracción

Cálculos

Se dan los resultados de la fuerza aplicada y la extensión en milímetros en el momento del agrietamiento de flor y del estallido.

3.2. METODOLOGÍA DE LAS ACCIONES LLEVADAS A CABO

Con el fin de reducir la contaminación en las aguas residuales los estudios llevados a cabo en esta Tesis fueron los siguientes:

1. Análisis de las aguas residuales de las diferentes fases del proceso. Se realizó un análisis de la contaminación en las distintas corrientes residuales del proceso de curtición.
2. Reutilización directa. Una vez analizados los diferentes efluentes, se seleccionaron aquellos donde la contaminación fue más elevada, es decir, aquellos que generan mayores problemas medioambientales en las tenerías. Se probó experimentalmente la utilización de distintas aguas residuales (tratadas previamente) como agua para los mismos procesos o en otros diferentes.

3. Optimización del tratamiento físico-químico de las aguas residuales globales. Se estudiaron las distintas concentraciones de coagulantes y floculante con el fin de optimizar la depuración del agua residual.
4. Aplicación del proceso SBR. Se estudió la aplicación de un biorreactor secuencial tanto al agua procedente del tratamiento físico-químico como al agua residual bruta, es decir, las aguas procedentes del tanque de homogenización sin el tratamiento físico-químico.
5. Aplicación de membranas. Se estudió el tratamiento mediante membranas de nanofiltración (NF) y de ósmosis inversa (OI) a las aguas procedentes del clarificado del SBR. Este tratamiento avanzado tenía por objeto conseguir agua de calidad suficiente para su reutilización en diferentes fases del proceso.

Tras la aplicación de los estudios descritos anteriormente se realizó una caracterización del agua resultante, analizando los parámetros que permitían evaluar la eficiencia de los procesos aplicados.

En la Figura 3.13., se muestran las etapas de las diferentes alternativas de tratamiento propuestas.

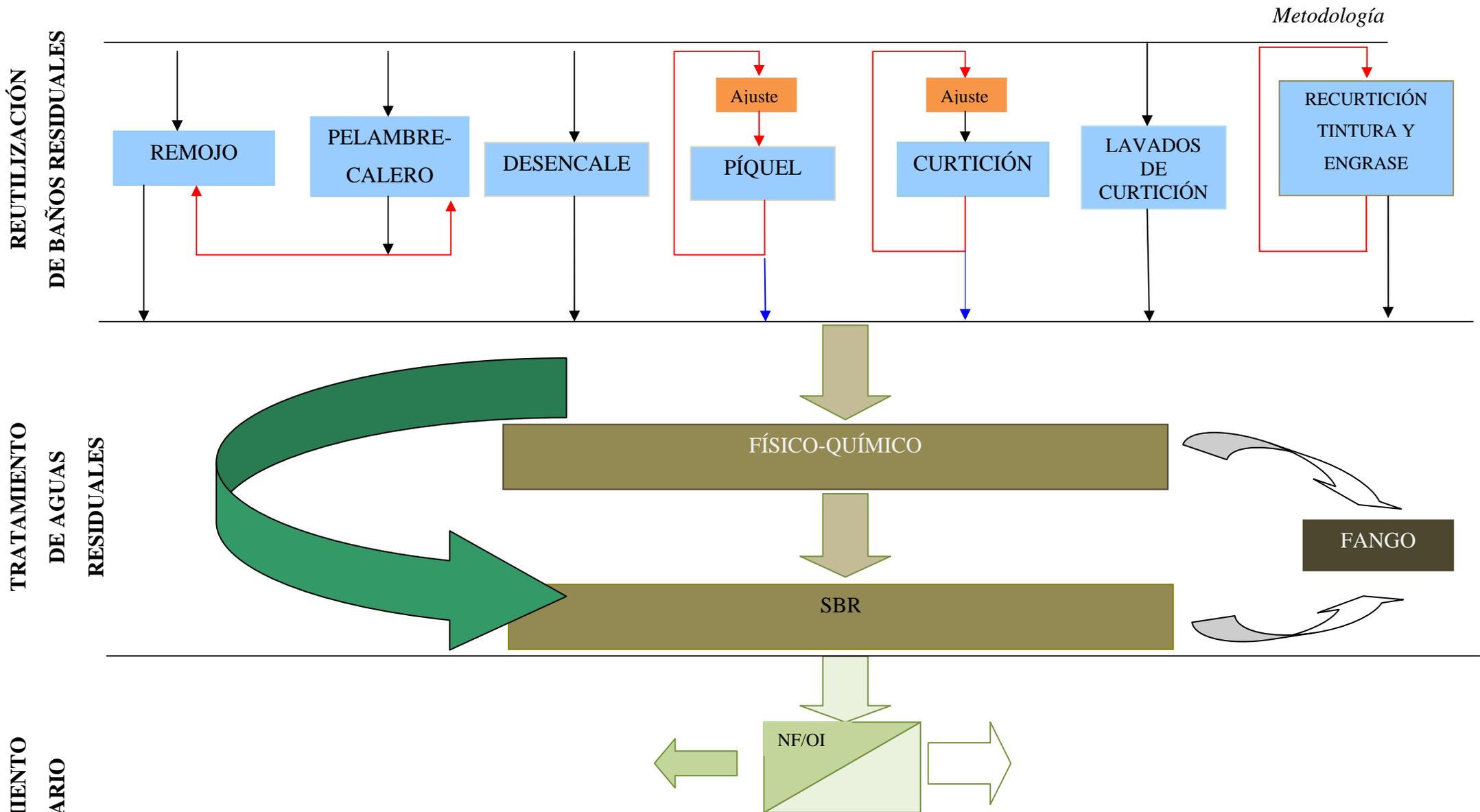


Figura 3.13. Diagrama de flujo del estudio

- Evacuación de agua residual cada 6 meses
- Recirculación de agua residual

3.2.1. Análisis de las aguas residuales de las diferentes fases del proceso

En primer lugar se analizó la contaminación en cada una de las fases del proceso, con el fin de decidir las fuentes que más sustancias contaminantes aportan al agua residual y que por tanto, se deben tratar en primer lugar.

Así pues, se analizaron la conductividad, el pH, la DQO, los sulfatos, y los sólidos totales (ST), orgánicos (SO) e inorgánicos (SI), contenidos en las corrientes de agua residual generadas en las fases de *remojo*, *pelambre*, *desencale*, *píquel*, *curtición* y *lavados y escurridos de curtición*. En la fase de *recurtición*, *tintura y engrase*, debido a la variedad de artículos y colores, se realizó un análisis del agua residual en conjunto.

En la fase de pelambre los cálculos de los sulfatos se han llevado a cabo analizando sulfuros y transformándolos a sulfatos mediante la relación de sus pesos moleculares. En la fase de *curtición*, *lavados y escurridos de curtición* y *recurtición*, *tintura y engrase* se analizó también el contenido en cromo.

Todos los análisis se realizaron tomando muestras semanales de cada fase del proceso durante 12 meses.

3.2.2. Metodología de reutilización directa

Los baños que han sido sometidos a reutilización son:

- Pelambre-calero
- Píquel
- Curtición
- Tintura, engrase y recurtición

A continuación, se explica la metodología seguida en cada uno de los baños:

3.2.2.1. Reutilización de los baños residuales de pelambre-calero en remojo

Las aguas residuales de los procesos de pelambre-calero, después de haber realizado la filtración del pelo, contienen un elevado contenido de sulfuros, cal y materia orgánica.

Esta agua residual altamente alcalina se propone usar como agua de remojo. Por un lado, por su poder antibacteriano y, por otro, porque debido a su alcalinidad (pH alrededor de 12), consigue aumentar el pH del baño de remojo sin necesidad de la adición de carbonato sódico. Se realizaron tres pruebas tal y como se recoge en la Tabla 3.1., en las que se ensayan diferentes proporciones de agua del baño residual y agua limpia de aporte.

Tabla 3.1. Ensayos de reutilización de los baños residuales de pelambre-calero en remojo

Pruebas	% Agua limpia	% Baño residual de pelambre-calero	Referencia
1	20	80	A20P80
2	25	75	A25P75
3	50	50	A50P50

Para cada prueba se tomaron 10 muestras de piel (200 x 200 mm) de espesor diferente (0.9, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6 mm).

En los bombos del laboratorio (Figura 3.18.), se simuló el proceso de remojo controlando cada uno de los parámetros: *pH*, *densidad*, *alcalinidad*. Se analizaron los baños residuales para comprobar la disminución de la contaminación (conductividad, pH, DQO, sulfatos y sólidos). Finalmente, se realizó el seguimiento de las pieles hasta su acabado final. Éstas se valoraron tanto subjetivamente como objetivamente.

Las características subjetivas a medir fueron:

- Aspecto, referido a uniformidad y limpieza de tintura.
- Tacto, característica que engloba la suavidad y la finura de la piel.
- Firmeza de flor, que implica que la piel no se quiebra o abulta cuando se flexiona.

Así pues, aquellas pieles cuyos parámetros tuvieran un resultado subjetivo bueno se les puntuaron con un 5, mientras que los que tuvieran un resultado no conforme se les puntuaron con 1.

Los parámetros objetivos de la calidad de la piel, se realizaron según lo indicado en el apartado 3.2.2 (análisis de tracción, desgarró y elasticidad) y se compararon con los valores mínimos estándares exigidos (Tabla 3.2) y posteriormente se analizaron los resultados.

Tabla 3.2. Valores mínimos de los parámetros objetivos a considerar en la calidad de las pieles acabadas

Parámetro objetivo	Denominado al valor mínimo exigido	Valor mínimo exigido
Tracción	Tstand	15 (N/mm ²)
Desgarro	Fstand	Función del espesor (N)
Elasticidad	Fstand	7.5 (mm)

En la Figura 3.14., se muestra el diagrama de flujo del proceso de reutilización de pelambre-calero en remojo.

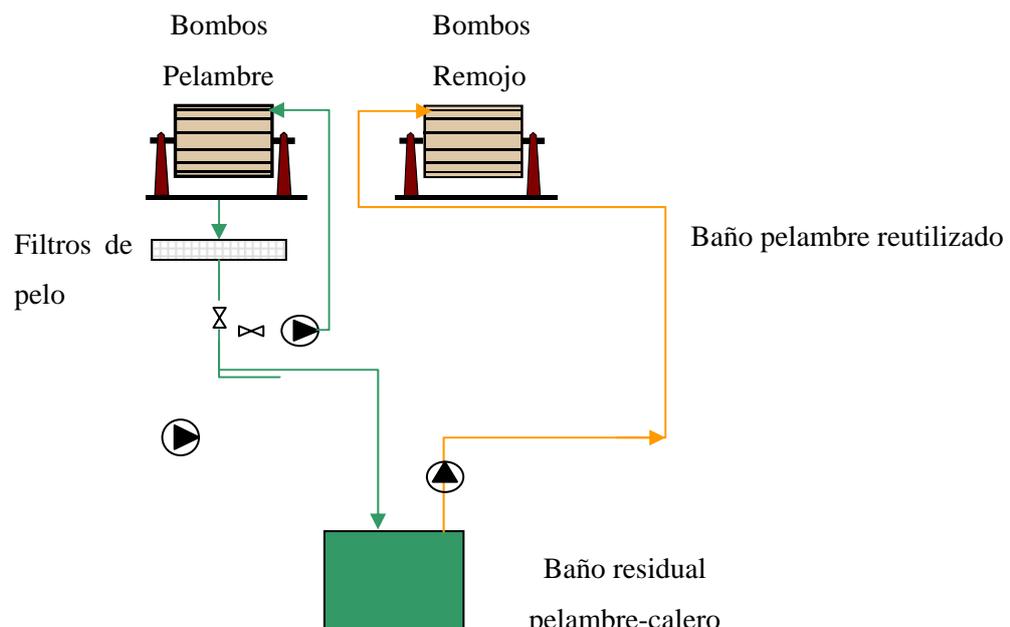


Figura. 3.14. Reutilización de los baños residuales de pelambre-calero en remojo

3.2.2.2. Reutilización de los baños residuales de píquel

Los baños de píquel se caracterizan por el elevado contenido en sales sobre todo cloruro sódico y sulfatos, además de poseer un pH ácido (alrededor de 3.0) [62]. La cantidad de sal añadida es necesaria para evitar un hinchamiento ácido de la piel durante el proceso de píquel. Las pruebas realizadas se recogen en la Tabla 3.3. La diferencia entre los ensayos es la diferente cantidad de sales añadidas.

Tabla 3.3. Ensayos de reutilización de los baños residuales de píquel

Prueba	°Bé*	% Baño residual de píquel	Referencia
1	5	100	Pi5
2	9	100	Pi9
3	14	100	Pi14

*°Bé, A mayor cantidad de grados Baumé más sal añadida.

Para cada prueba se tomaron 10 muestras de piel (200 x 200 mm) de espesor diferente (0.9, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6 mm).

En los bombos del laboratorio (Figura 3.18.), se simuló el proceso de píquel controlando el parámetro de *densidad* del baño. Se analizaron los baños residuales para comprobar la disminución de la contaminación (conductividad, pH, DQO, sulfatos y sólidos).

Finalmente, se realizó una valoración de las pieles siguiendo el mismo criterio establecido en los de reutilización de los baños de pelambre-calero.

En la Figura 3.15., se muestra el diagrama de flujo del proceso de reutilización de aguas residuales de píquel.

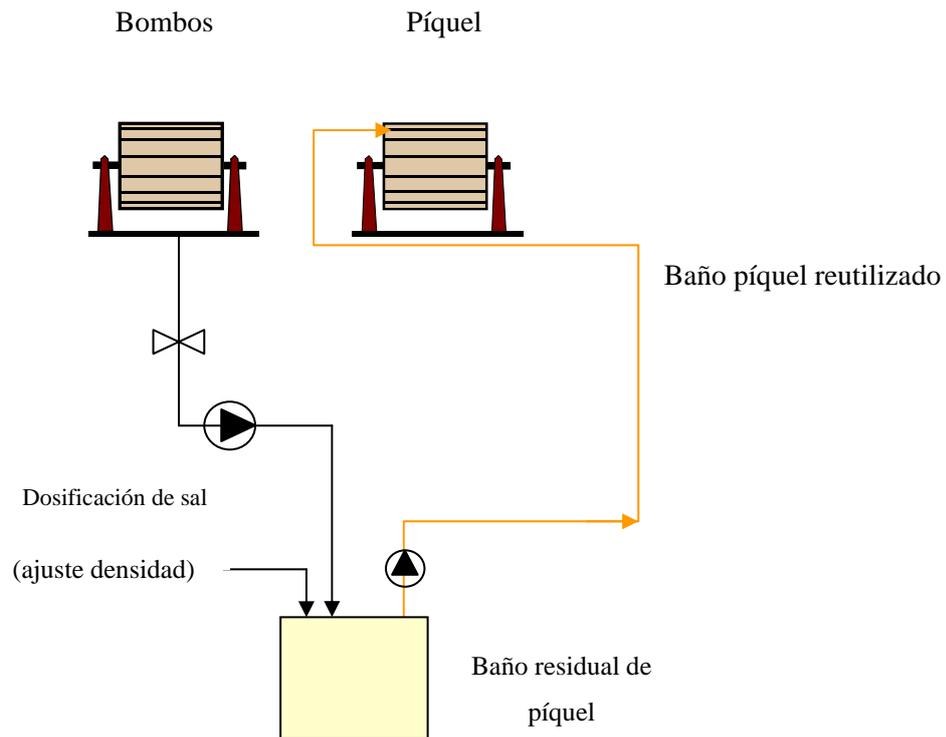


Figura 3.15. Reutilización de los baños residuales de piqué

3.2.2.3. Reutilización de los baños residuales de curtición

Los baños residuales procedentes del proceso de curtición se caracterizan por un contenido en cromo de aproximadamente 2 g/l. Este baño además contiene grasa, que se añade para mejorar la blandura de las pieles y la característica de desgarrar, y un elevado contenido en sulfatos, debido a que el cromo se adiciona al proceso como sulfato de cromo. El pH inicial de la curtición es alrededor de 3.0 (final de piqué), mientras que el pH final de la curtición es de 4.0 [63].

Dado, que el pH inicial de curtición es de 3.0 y al final de la curtición es de 4.0, para poder reutilizar este baño es necesario ajustar el pH a 3.0, mediante la adición de ácido y posteriormente ajustar la proporción de agua residual a reutilizar. Las pruebas realizadas se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Ensayos de reutilización de los baños residuales de curtición

Prueba	% Agua limpia	% Baño residual de cromo	Referencia
1	50	50	A50C50
2	25	75	A25C75
3	0	100	A0C100

Para cada prueba se tomaron 10 muestras de piel (200 x 200 mm) de espesor diferente (0.9, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6 mm).

En los bombos del laboratorio (Figura 3.18.), se simuló el proceso de curtición controlando el *pH* y *aspecto de las pieles*. Se analizaron los baños residuales para comprobar la disminución de la contaminación (conductividad, pH, DQO, Cromo III, sulfatos y sólidos). Finalmente, se realizó una valoración de las pieles siguiendo el mismo criterio establecido en los de reutilización de los baños de pelambre-calero.

En la Figura 3.16., se muestra el diagrama de flujo del proceso de reutilización de agua residual de cromo.

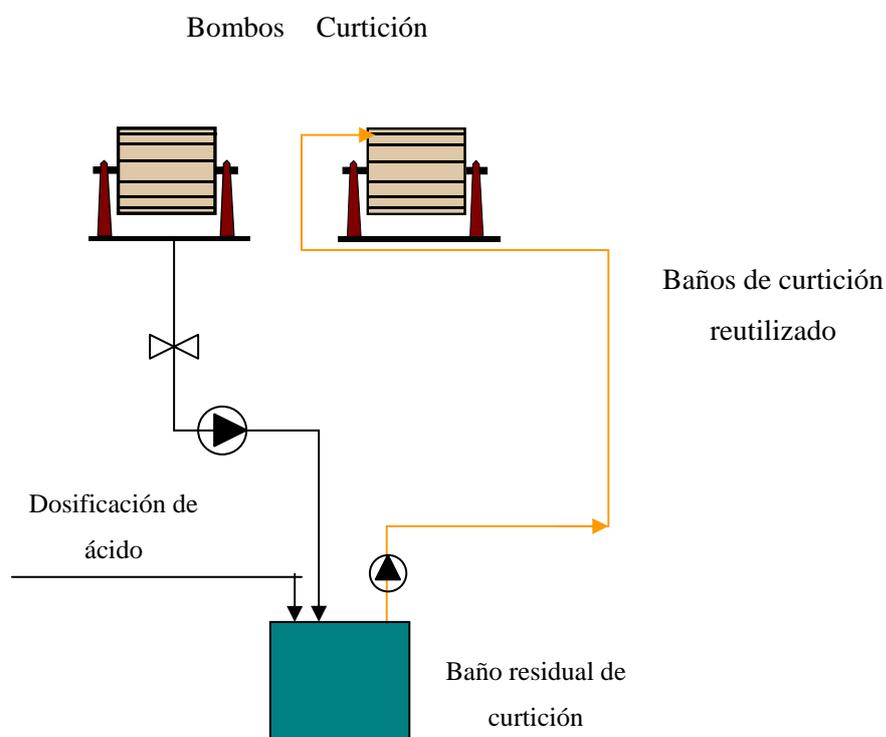


Figura 3.16. Reutilización de los baños residuales de cromo

3.2.2.4. Reutilización de baños residuales de recurtición, tinturas y engrase

La reutilización de estos baños es un mucho más difícil, pues se necesitarían muchas balsas para almacenar los distintos tipos de recurtientes, tintes y engrases.

Así pues, se mezclaron las aguas de tintura, engrase y recurtición y se destinaron a un artículo de color negro. En la Tabla 3.5 se recogen las pruebas realizadas.

Tabla 3.5. Ensayos de reutilización de los baños residuales de recurtición, tintura y engrase

Prueba	% Agua limpia	% Baño residual de recurtición, tintura y engrase	Referencia
1	75	25	A75T25
2	50	50	A50T50
3	25	75	A25T75

Para cada prueba se tomaron 10 muestras de piel (200 x 200 mm) de espesor diferente (0.9, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6 mm).

En los bombos del laboratorio (Figura 3.18.), se simuló el proceso de recurtición, tintura y engrase controlando el *pH* y *el aspecto de las pieles*. Se analizaron los baños residuales para comprobar la disminución de la contaminación (conductividad, pH, DQO, Cromo III, sulfatos y sólidos). Finalmente, se realizó una valoración de las pieles siguiendo el mismo criterio establecido en los de reutilización de los baños de pelambre-calero.

En la Figura 3.17., se muestra el diagrama de flujo del proceso de reutilización de aguas ácidas (residuales de tinturas, engrase y recurtición).

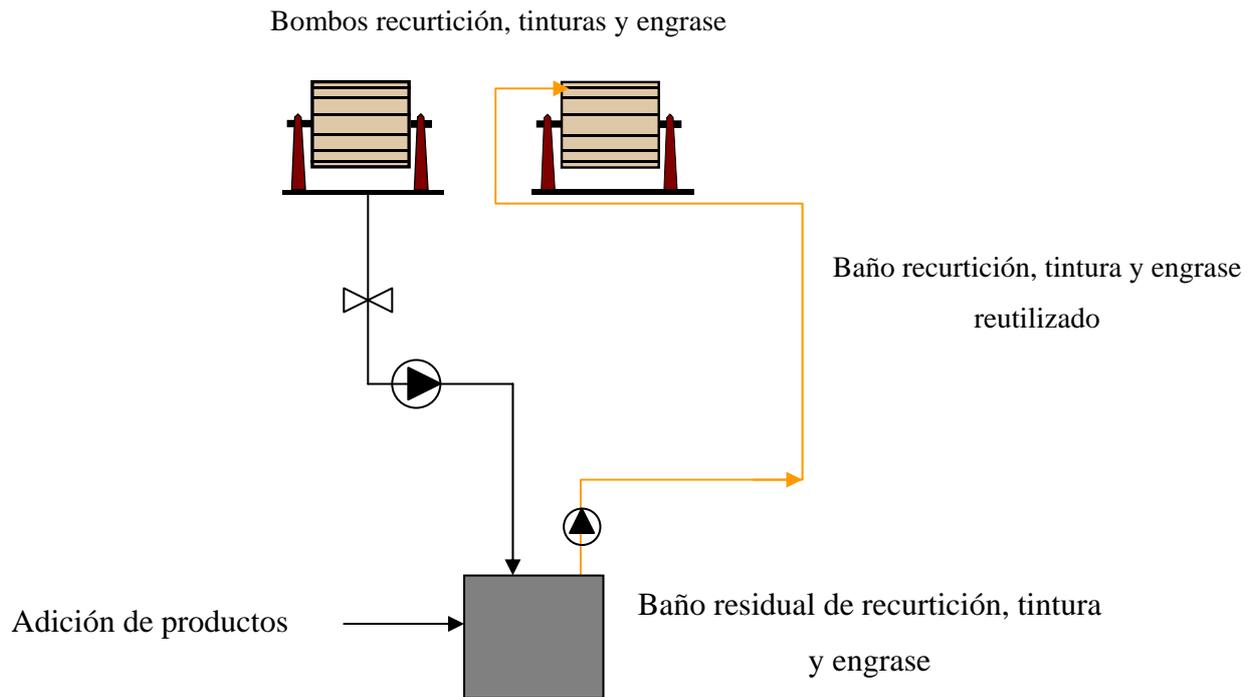


Figura 3.17. Reutilización de los baños residuales de recurtición, tinturas y engrase

3.2.2.5. Análisis después de la aplicación de la reutilización

Con el fin de verificar la reducción de la contaminación en cada una de las fases, se calcularon las t/año de contaminante generado a partir de las concentraciones en mg/l, multiplicando por los días laborables en un año (222) y por el volumen de agua residual generada por cada una de las líneas (Tabla 3.6.).

Tabla 3.6. Volumen de agua residual de las diferentes fases del proceso de curtidos

Fase del proceso de curtidos	Volumen generado (m ³ /día)
Remojo	130
Pelambre	70
Desencale	70
Píquel	70
Curtición	50
Lavados y escurridos de curtición	50
Aguas ácidas	100

Finalmente, se calcula el rendimiento de depuración tanto en concentración de DQO (filtrada), sulfatos, sólidos y cromo trivalente.

3.2.3. Metodología de la optimización del tratamiento físico-químico

La finalidad principal de esta etapa consistió en determinar con cuál de los coagulantes y floculantes se conseguía reducir más la contaminación del agua residual final de la industria a partir de unos ensayos conocidos como “*jar test*”. Para ello se analizaron los siguientes parámetros: DQO (filtrada), turbidez, pH, conductividad, cromo y V_{30} para las muestras tratadas físico-químicamente.

Se trabajó con agua procedente del tanque de homogenización que recoge todas las corrientes de agua residual generadas en los procesos de la tenería, la cual previamente se había sometido a desulfuración.

Los “*jar test*” se realizaron de la siguiente forma:

- Tiempo de coagulación: 3 minutos, agitación rápida (180 rpm).
- Tiempo de floculación: 15 minutos, agitación lenta (30 rpm).
- Sedimentación: 30 minutos en los conos Inhoff.
- Temperatura (entre 20 y 25°C).

Las variables estudiadas fueron:

- pH de adición del coagulante (pHc)
- Concentración de coagulante (Ccoag)
- Concentración de floculante (Cpoli)

El pHc es aquel valor de pH de la muestra en el que el coagulante es más efectivo. Por lo tanto, antes de llevar a cabo el “*jar test*”, las muestras de agua residual se tienen que ajustar a este valor. Cada coagulante tiene un pHc y por lo tanto se tiene que determinar.

En cuanto a la concentración de coagulante, cabe decir que no interesan concentraciones muy elevadas ya que modifican mucho la conductividad del agua. Además, a mayor concentración de coagulante se obtiene un rendimiento mayor pero tiene como inconveniente la generación excesiva de fangos. Por lo tanto, se tiene que buscar una

concentración óptima que proporcione un buen grado de depuración y genere el mínimo volumen de fangos posible.

Preparación de las diluciones

En la siguiente tabla (Tabla 3.7.) se muestran las concentraciones a las que se prepararon cada una de las disoluciones de los coagulantes, el protocolo de preparación de las mismas y el nombre que se les da.

Tabla 3.7. Concentración de las disoluciones para los coagulantes y su preparación

Coagulante	Concentración (mg/l)	Preparación	Nombre
Flodal RZ (Diciandiamida formaldehído, con alto contenido en amoníaco)	64000	A partir de una botella al 53%.	RZ
Flodal 144 (Diciandiamida formaldehído, con bajo contenido en amoníaco)	49000	A partir de una botella al 42%.	F144
Flocusol PA18 (policloruro de aluminio)	18000	A partir de una botella al 18% en peso.	PA
FeCl ₃ (cloruro férrico)	39000	A partir de una botella al 30% en peso.	CF

Como floculante se utilizó un polielectrolito aniónico (Flocudex AS-15 de Lamirsa) a una concentración de 2 g/l. Para ello se disolvieron dos gramos del polielectrolito en un litro de agua destilada. Éste floculante es el más utilizado para aguas residuales de curtidos.

Para ajustar el pH de adición de coagulante las muestras se prepararon con disoluciones 0.5 y 1 N de HCl y 0.5 y 1 N de NaOH.

Cálculo de los volúmenes de adición de coagulantes y floculantes

A partir de las disoluciones preparadas, es necesario calcular el volumen de coagulante y floculante que se debe añadir en el volumen de la muestra a ensayar para tener la concentración de coagulante o floculante deseada.

El procedimiento para calcular todas las concentraciones en un volumen de muestra de 900 ml es el siguiente:

- Se calculan los gramos a añadir de coagulante o floculante en dicho volumen.

- Se calculan los ml necesarios a añadir en el vaso, sabiendo la concentración de la disolución de coagulante o floculante para obtener la concentración deseada.

Procedimiento a seguir en los ensayos de coagulación y floculación.

Los ensayos se realizaron en un equipo “*jar test*” que se muestra en el Apartado 3.4.2. Se probaron 4 coagulantes y el floculante mencionados anteriormente. De forma general, se programó la siguiente batería de ensayos para cada coagulante:

1. Concentración variable de coagulante, pH de adición (pHc) y floculante fijo
2. pH de adición variable y concentración fija de coagulante y floculante
3. Concentración de floculante variable fijando el resto de los parámetros (concentración de coagulante y pH de adición)

Presentación de los resultados

En la Tabla 3.8., se reflejan los parámetros a controlar y las unidades de medida empleadas después de efectuar los ensayos con el equipo “*jar test*”.

Tabla 3.8. Modelo de tabla para la recogida de datos

Parámetros	Ensayos	Variable a estudiar
	Apariencia del sobrenadante	-
	Velocidad de sedimentación	Rápida-media-lenta
	Conductividad	μS/cm
	Turbidez	NTU
	pH	-
	V₃₀	ml/l
	DQO	mg/l
	Cr	mg/l

A continuación, se explican las variables a controlar en estos ensayos:

Apariencia del sobrenadante. Mediante la observación visual del sobrenadante generado en los conos Imhoff, se observa si se ha producido una disminución considerable del color en la muestra de agua residual, si existen flóculos en suspensión, el tamaño de los flóculos, etc.

Conductividad del sobrenadante. La adición de coagulantes produce un incremento de la conductividad en el agua.

Turbidez del sobrenadante. Se prefieren valores pequeños que indicarían la existencia de pocos coloides y materia en suspensión en el agua residual tratada, y por lo tanto, un buen rendimiento del proceso físico-químico aplicado

pH del sobrenadante. Es necesario un control continuo sobre el pH del agua a lo largo del tratamiento ya que la acción y eficacia de cada coagulante depende de este parámetro. Por ello resulta imprescindible conocer el pH del agua residual que se va a tratar y acidificar o alcalinizar el medio según cada caso.

Volumen de fango. La estimación de la cantidad de fango que se obtenga en un proceso de depuración de aguas es un factor muy importante a tener en cuenta a la hora de diseñar una planta de tratamiento. Esto se debe a la complejidad que supone todo proceso posterior al que debe ser sometido el fango así como el encarecimiento del proceso. Un resultado óptimo sería que en el que se obtuviera un menor volumen de fango por volumen de agua tratada y un mayor grado de compactación. Esto se puede controlar a través de la V_{30} y la observación visual de los mismos. La V_{30} es el volumen de fango sedimentado tras 30 minutos, se mide en conos Imhoff y se expresa en ml/l.

DQO del sobrenadante. Este parámetro es importante que se reduzca, puesto que su reducción implicaría la disminución de la materia orgánica biodegradable y no biodegradable con respecto al agua a tratar.

Cromo del sobrenadante, es uno de los parámetros más importantes en la depuración de aguas residuales de curtidos debido al alto contenido en el mismo.

Aplicación del tratamiento físico-químico optimizado a nivel industrial

Una vez optimizado el tratamiento físico-químico a nivel de laboratorio, se aplicó a nivel industrial determinándose las concentraciones de DQO, sulfatos, sólidos totales y cromo trivalente en el agua del clarificado del tratamiento físico-químico. Se calcularon las t/año de contaminante generado a partir de las concentraciones en mg/l, multiplicando por los días laborables en un año (222) y por el volumen producido por cada una de las líneas

(Tabla 3.6.). Además, se calcularon los rendimientos de depuración, para comprobar hasta dónde se podía llegar sin la aplicación de las nuevas tecnologías.

3.2.4. Metodología de la aplicación del SBR

El agua residual de la tenería se introdujo en un SBR a nivel de laboratorio con el fin de estudiar la posibilidad de un tratamiento biológico para las aguas residuales de curtidos y mejorar así la calidad del agua depurada.

Siembra inicial

La siembra inicial del reactor biológico se realizó con biomasa procedente de una EDAR que trata aguas residuales de empresas del sector de curtidos situadas en Lorca (Murcia), con el fin de que los microorganismos introducidos estuviesen “en cierto modo” aclimatados al vertido a tratar, disminuyendo así, en la medida de lo posible, el periodo de adaptación necesario en todo el proceso biológico.

Las características de los fangos activos utilizados como inóculo fue la siguiente:

- Sólidos Totales 5.000 mg/l
- Sólidos Totales Volátiles 4.000 mg/l (80%)
- Sólidos Totales Minerales 1.000 mg/l (20%)
- Flóculos compactos.
- Microfauna: Abundantes ciliados peritricos (Vorticellas sp y Epistilis sp). Presencia de ciliados hipotricos y holotricos. Bacterias filamentosas en equilibrio con bacterias formadoras de flóculos.

Ciclos

Se establecieron ciclos de 12 horas en cada uno de los reactores de los que consta el SBR con la siguiente secuencia de funcionamiento de lunes a viernes:

- Alimentación anóxica: 1,5 horas.
- Alimentación aireada: 0,5 horas.
- Reacción aireada: 8,34 horas.
- Decantación: 1,5 horas.
- Vaciado: 0,16 horas.

Dosificación de fósforo

Este tipo de vertido presenta un déficit de fósforo para su tratamiento biológico por lo que es necesaria la dosificación del mismo. A continuación, se explica el modo de calcular la dosis necesaria.

Necesidades teóricas

$$P_1 = V_a \cdot \frac{mgDQO}{litro} \cdot \frac{0.25mgP}{100mgDQO} \quad (\text{Ec. 3.14})$$

donde,

P_1 = mg fósforo

V_a = Volumen de alimentación (l)

Fósforo presente en el agua de alimentación mg P

$$P_2 = V_a \cdot \frac{mgP}{litro} \quad (\text{Ec. 3.15})$$

donde,

P_2 = mg fósforo

Riqueza en fósforo del $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$: 8,6 %

Aporte de P

Si $P_1 > P_2$:

$$C_p = \frac{(P_1 - P_2)}{litro} \cdot \frac{100gNa_2HPO_4 \cdot 12H_2O}{8.6gP} \quad (\text{Ec. 3.16})$$

donde,

C_p = gramos de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Si $P_1 < P_2$: No hace falta añadir fósforo.

En el caso de las aguas de INCUSA al proceder de un tratamiento físico-químico el contenido en fósforo fue prácticamente nulo. De esta forma, las necesidades de fósforo son:

P_1 : 175 mg

El fósforo presente en el agua de alimentación:

P_2 : 0,2 mg

La dosis a aportar fue:

Dosis $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 2,03 g/día.

Así pues, se mantuvo una dosis de 2 g/día de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a lo largo de todo el pilotaje.

Paralelamente, se estudió la posibilidad de dosificar ácido fosfórico en lugar de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, pero la dosis diaria requerida de aproximadamente 100 ml de ácido fosfórico para los 20 l/d tratados entre los dos reactores implicaba un descenso brusco en el pH de entrada de hasta las 2 unidades motivo. Por ello se descartó la dosificación de éste ácido.

Ensayos

Se realizaron tres ensayos, en dos reactores colocados paralelamente, durante periodos de 1 mes cada uno. Los ensayos realizados fueron los siguientes:

1. Estudio para la determinación del tiempo de retención hidráulico (TRH) adecuado (E1)
2. Estudio de la eliminación del tratamiento físico-químico previo (E2).
3. Estudio del efecto de la reducción del pH (E3).

3.2.4.1. Estudio para la determinación del tiempo de retención hidráulico (TRH) adecuado (E1)

En primer lugar se estudió el tiempo que debería permanecer el agua residual, procedente del tratamiento físico-químico, en el interior del reactor biológico. Para ello, dado que se disponía de dos reactores en paralelo, se fijaron tiempos de retención hidráulicos diferentes para cada reactor: 2 días para el reactor 1 (R1) y 3 días para el reactor 2 (R2). Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 3.9.

3.2.4.2. Estudio de la eliminación del tratamiento físico-químico previo (E2)

Del ensayo anterior se decidió fijar el TRH en 2.6 días, tiempo suficiente para obtener la depuración esperada. Las condiciones de operación en este ensayo se recogen en la Tabla 3.10. En este estudio la diferencia entre R1 y R2 fue que el influente del R1 era agua residual procedente del tanque de homogenización tras su decantación sin adición de reactivos, mientras que en el R2 el agua residual de entrada al mismo fue el agua procedente del tratamiento físico-químico.

3.2.4.3. Estudio del efecto de la reducción del pH (E3)

Durante este periodo se estudió, bajo las mismas condiciones de operación que en E2, el ajuste de pH hasta un pH 7, con el fin de comprobar si se mejoraba el proceso de depuración y si los microorganismos se veían afectados. Para realizar la bajada de pH, se eligió el ácido fórmico puesto que aportaba al agua residual menor conductividad. Las condiciones de operación se pueden observar en la Tabla 3.11.

Tabla 3.9. Condiciones de operación en el ensayo 1 (E1)

Variable Reactor	VR (l)	Qe (l/día)	TRH (días)	FQ (con físico- químico)
R1	19.00	9	2	SI
R2	19.75	6.5	3	SI

Tabla 3.10. Condiciones de operación en el ensayo 2 (E2)

Variable Reactor	VR (l)	Qe (l/día)	TRH (días)	FQ (con físico- químico)
R1	18.0	7	2.6	NO
R2	20.5	8	2.6	SI

Tabla 3.11. Condiciones de operación en el ensayo 3 (E3)

Variable Reactor	VR (l)	Qe (l/día)	TRH (días)	FQ (con físico- químico)
R1	18.0	7	2.6	NO
R2	20.5	8	2.6	SI

En cada uno de los ensayos, se determinaron tanto a la entrada como a la salida del SBR:

- DQO total y disuelta tras filtración con papel filtro de 45 μ m, (mg/l)
- pH
- Sólidos en suspensión (mg/l)
- Conductividad (mS/cm)

Para el licor de mezcla se estudiaron los siguientes parámetros:

- Sólidos en suspensión del licor de mezcla (SSLM mg/l)
- V_{30} (ml/l)
- Temperatura (°C)

Como parámetros característicos del proceso se determinaron:

- Carga másica (Cm kgDQO/kgSS·d)
- Edad del fango (d)

En cada uno de los ensayos E1, E2 y E3, se estudió la evolución de la microfauna en el licor de mezcla, mediante microscopía óptica.

Con el fin de comprobar la eliminación de nitrógeno en los ensayos E2 y E3 se realizaron análisis de nitrógeno amoniacal (N-NH₄), nitrógeno Kjeldhal (NTK) y nitrógeno orgánico (N-org).

Finalmente, en los ensayos E2 y E3, se realizó un test de la viabilidad celular de las bacterias presentes en el licor de mezcla.

3.2.5 Metodología de la aplicación de membranas

Para la realización de este ensayo se fue almacenando toda el agua del clarificado de los dos reactores de SBR del estudio E3. Se homogeneizó y se caracterizó, analizando pH, conductividad, DQO e iones sulfato, calcio, cloruro y sodio. Una vez caracterizada, se filtró con papel de filtro y este agua sirvió de alimento para las dos experiencias realizadas.

En la primera se ensayó la aplicación de membranas de nanofiltración con el fin de reducir la cantidad DQO y eliminar iones divalentes. En la segunda experiencia, se ensayó con una membrana de ósmosis inversa con el fin de minimizar la conductividad del agua final y al mismo tiempo su DQO.

3.2.5.1. Estudio de la permeabilidad al agua

Previo a la realización de los ensayos con el efluente del SBR, se midió la permeabilidad de la membrana al agua osmotizada ($5\mu\text{S}/\text{cm}$). Se realizó la medición de flux (J) en relación a la presión transmembranal con el fin de calcular el coeficiente de permeabilidad según las siguientes fórmulas:

- Flux

$$J = Q_p / S \quad (\text{Ec. 3.17})$$

donde:

- Q_p : Caudal de permeado en (l/h)
- S : Superficie de membrana (m^2)

- Coeficiente de permeabilidad

$$J_a = A \cdot (D_p - \Delta\pi) \quad (\text{Ec. 3.18})$$

donde:

- J_a : flux al agua destilada en ($l/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)
- D_p : gradiente de presión (bar)
- $\Delta\pi$: gradiente de presión osmótica (bar)
- A : Coeficiente de permeabilidad ($l \cdot \text{bar} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$)

3.2.5.2. Ensayos con la membrana de nanofiltración

Experiencias realizadas

Las condiciones de operación de los ensayos con membranas usando como alimento el efluente del SBR fueron:

- Caudal alimento: $Q_a = 240 \text{ l/h}$
- Temperatura operación: $T_{op} = 20^\circ\text{C}$
- Tiempo de operación: $t_{op} = 30 \text{ d}$
- Factor de concentración de volumen máximo alcanzado. $\text{FCV} = 3.66$
- Conversión en el elemento de membrana: 15%

Se analizaron cada 7 días, en el alimento, permeado y concentrado, los parámetros de conductividad, pH, turbidez y las concentraciones de iones sulfato, calcio, sodio y cloruros, así como también la concentración de DQO. Tanto el permeado como el rechazo se devolvieron al tanque alimento durante los ensayos.

El FCV se determinó como:

- Factor de concentración de volumen

$$FCV = V_t/V_i \quad (\text{Ec. 3.19})$$

donde,

V_t : El volumen inicial de alimento (l)

V_i : volumen del tanque de alimentación tras el ensayo (l)

3.2.5.3. Ensayos con la membrana de ósmosis inversa

Experiencias realizadas

Las condiciones de operación de los ensayos con membranas usando como alimento el efluente del SBR fueron:

- Caudal alimento: $Q_a = 300 \text{ l/h}$
- Temperatura operación: $T_{op} = 20^\circ\text{C}$
- Tiempo de operación: $t_{op} = 30 \text{ d}$
- Factor de concentración de volumen máximo alcanzado. $FCV = 3.37$
- Conversión en el elemento de membrana: 15%

Los ensayos realizados fueron los mismos que en el caso de los ensayos con membranas de nanofiltración.

3.3. EQUIPOS Y PLANTA PILOTO

3.3.1. Bombos de laboratorio

El equipo que se utilizó en la reutilización directa consta de un sistema de 5 bombos en paralelo tal y como se puede observar en la Figura 3.18.



Figura 3.18. Batería de bombitos del laboratorio

Las características del equipo se resumen en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Características de la batería de bombos del laboratorio

Sistema de bombos de laboratorio	
Marca	Steni tannery plants and automation
Modelo	5 Giare (350 x 130)
Capacidad por bombo	5 litros
Velocidad de rotación	22 revoluciones por minuto
Temperatura máxima	40°C

3.3.2. Equipo de “jar test”

Las experiencias de coagulación y floculación, necesarias para optimizar el tratamiento físico-químico, se llevaron a cabo en un equipo “jar test” de la casa comercial SELECTA (Figura 3.19). Dicho equipo dispone de cuatro agitadores, permite controlar la velocidad en r.p.m. y el tiempo de agitación en minutos.



Figura 3.19. Equipo “jar test”

Además del equipo descrito se requiere del siguiente material auxiliar:

- 4 conos Imhoff (Figura 3.20)
- 4 vasos precipitados de 1 l.
- Pipetas graduadas de vidrio de diferentes capacidades.
- Buretas para la adición de reactivos (NaOH y HCl).



Figura 3.20. Conos Imhoff

3.3.3. Planta piloto de SBR

La planta de SBR utilizada es la que se muestra en la Figura 3.21., la cual consta de dos reactores en paralelo.



Figura 3.21. Planta piloto de SBR con dos reactores en paralelo

Las partes de la planta de tratamiento mediante SBR se corresponden con los números de la Figura 3.21., son los siguientes:

1. Bomba peristáltica marca Seko tipo PR-4
2. Agitador Heridolph, RZR 2020
3. Electroválvula Modelo H₂O type I2
4. Reactor de PVC con diámetro 24 cm y altura 65cm
5. Difusor marca Schego WS3
6. Programadores marca Carrefour CAES 997689

3.3.4. Microscopio óptico

El microscopio utilizado para el análisis de microorganismos se puede observar en la Figura 3.22.



Figura 3.22. Microscopio óptico

3.3.5. Planta piloto de nanofiltración y ósmosis inversa

Los ensayos de NF y OI, se llevaron a cabo en la planta experimental que se esquematiza en la Figura 3.23. La planta fue diseñada en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia. Los elementos que forman parte de la planta piloto se muestran también en dicha figura. La Figura 3.24., muestran la planta experimental en fotografía.

Planta del laboratorio

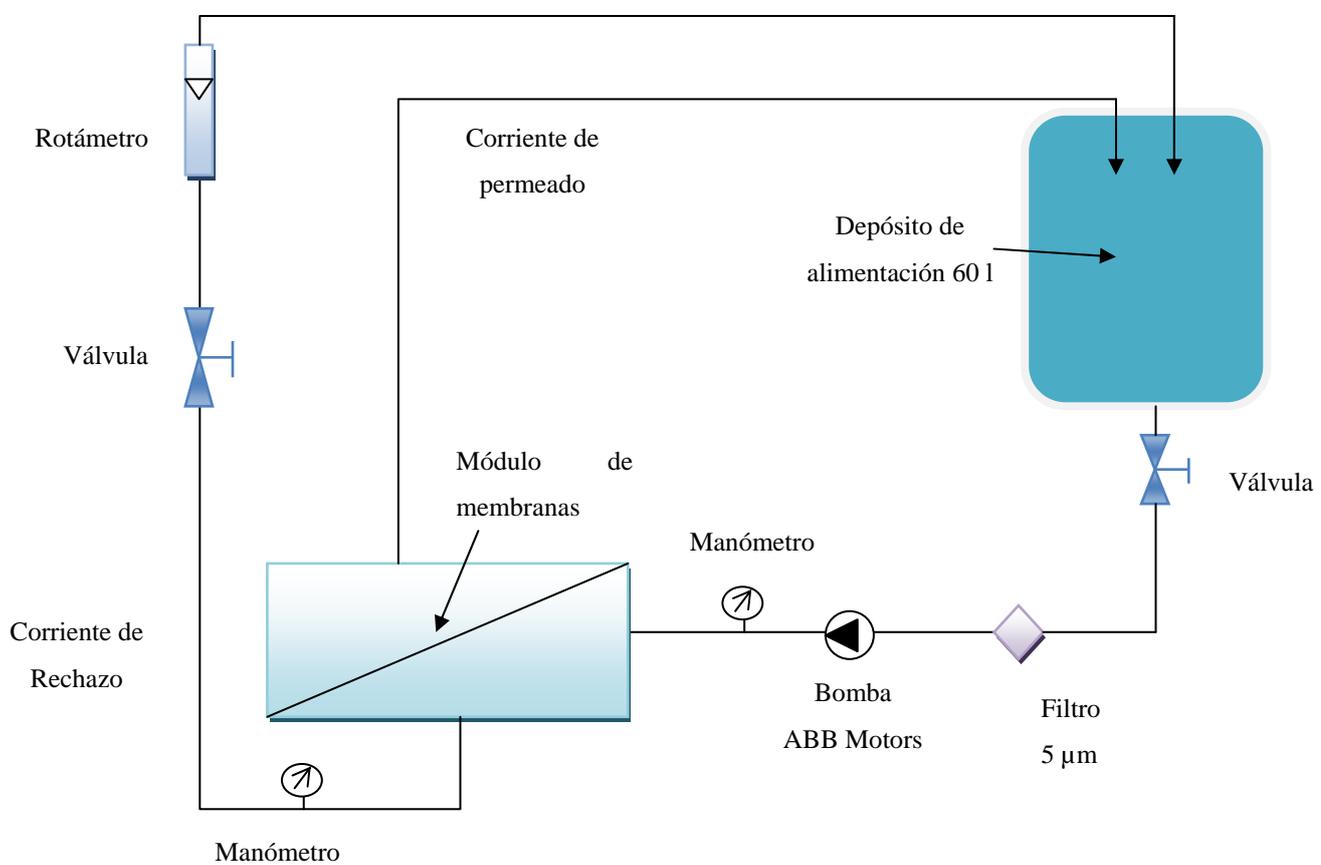


Figura 3.23. Esquema de la planta de laboratorio

La planta cuenta con un depósito de alimentación de 60 l de capacidad. Después del depósito de alimentación se encuentra la válvula de salida del tanque, seguida de un filtro de 5 micras. Tras el filtro se encuentra una bomba que alimenta el módulo de membranas. A la entrada y a la salida del módulo se encuentran sendos manómetros de presión. La válvula situada a la salida de la corriente de concentrado es la que regula el caudal.



Figura 3.24. Planta experimental de NF y OI

3.3.6. Membranas

En las Tablas 3.13 y 3.14 se muestran las características de las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa, respectivamente, utilizadas para el tratamiento del clarificado del SBR.

Tabla 3.13. Características de la membrana DURASLICK NF 2540

Propiedades de membrana	
Material	Poliamida
Superficie	2.2 m ²
Máxima presión de trabajo	4137 kPa (41.37 bar)
Máxima temperatura trabajo	122°F (50°C)
Tolerancia a cloro	500 ppm/h
Rango de pH	2.0-11.0
% Rechazo MgSO₄	96
pH de operación	5.5-7.0
Rango pH de limpieza	1.0-11.5
Flux típico de trabajo	15-25 l/(m ² h)
Presión de trabajo	690 kPa (6.9 bar)

Tabla 3.14. Características de la membrana DURASLICK OI 2540

Propiedades de membrana	
Material	Poliamida
Superficie	2.5 m ²
Máxima presión de trabajo	4137 kPa (41.37bar)
Máxima temperatura trabajo	122°F (50°C)
Tolerancia a cloro	500 ppm/h
Rango de pH	2.0-11.0
pH de operación	5.5-7.0
Rango pH de limpieza	1.0-11.5
Flux típico de trabajo	15-25 l/(m ² h)
Presión de trabajo	1379 kPa (13.79bar)

RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1. ANÁLISIS DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA TENERIA

4.1.1. Comparación analítica de las aguas residuales generadas en la tenería

Todos los valores obtenidos de los distintos análisis realizados en cada una de las corrientes residuales de curtido corresponden a la media semanal durante el periodo de 1 año.

La Figura 4.1., muestra los valores medios anuales de conductividad del agua residual en las distintas corrientes generadas en el proceso de curtidos. En ella, se puede observar que las corrientes con mayor conductividad son: el pelambre en primer lugar, debido a la adición de cal y sulfuro en el proceso de pelado (valor medio 60 mS/cm y desviación estándar relativa de un 5.79 %) y en segundo lugar, el píquel y la curtición, con valores muy similares en torno a 40 mS/cm con desviaciones estándar relativas de 2.12 % y 3.26 % respectivamente. Las elevadas conductividades en estos procesos son debidas al aporte de cloruro sódico que se realiza en la fase de píquel y la adición de sales de cromo en la fase de la curtición.

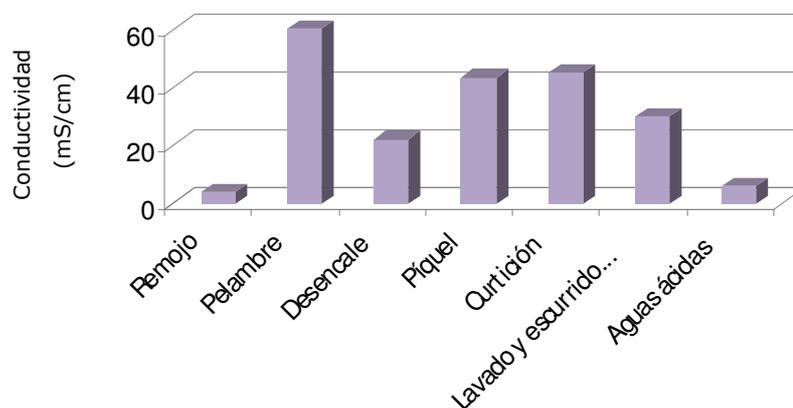


Figura 4.1. Conductividad de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos

En la Figura 4.2, se pueden observar los resultados de pH obtenidos en las distintas corrientes generadas en el proceso de curtidos. En ella, cabe destacar que se parte de valores muy alcalinos en las fases de remojo y pelambre para paulatinamente bajar a valores ácidos en la parte de píquel, curtición y tintura. Valores bajos de pH son necesarios en estos procesos para modificar el punto isoeléctrico de las proteínas con el fin de que los productos químicos que se añaden reaccionen con las cadenas de aminoácidos de la piel.

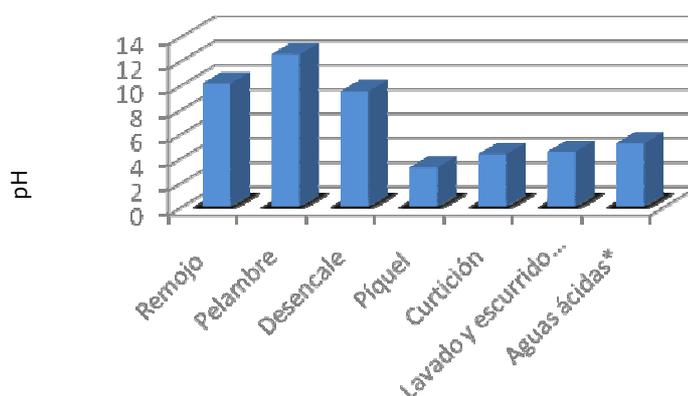


Figura 4.2. pH de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos

En la Figura 4.3, se pueden observar los resultados obtenidos tras el análisis de la DQO en las distintas corrientes generadas en el proceso de curtidos. En ella, se puede comprobar que las fases que mayor cantidad de DQO aportan al vertido final son las fases de remojo y pelambre con valores de 12000 y 28000 mg/l y con unas desviaciones estándar relativas del 3.62 % y 2.10 % respectivamente. Esto es debido al elevado contenido que tienen estas fases en materia orgánica. En el caso del remojo, la elevada concentración de la DQO viene dada por la sangre y estiércol que llega con la piel, mientras que en el caso del pelambre viene dada por el pelo, epidermis y queratina eliminada durante este proceso. Además, la presencia de sustancias reductoras como sulfuros, hacen que los resultados de análisis de DQO se eleven hasta 28000 mg/l en el pelambre.

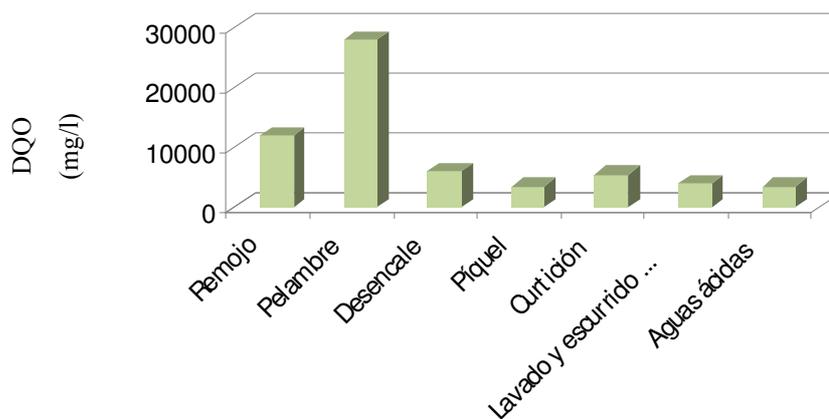


Figura 4.3. DQO de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos

En la Figura 4.4 se pueden observar los resultados obtenidos tras el análisis de sulfatos en las distintas corrientes generadas en el proceso de curtidos. En ella se puede observar que las fases que mayor cantidad de sulfatos aportan al agua residual son las de píquel, curtición y lavados de curtición. En la fase de píquel el sulfato lo aporta la adición de ácido sulfúrico. Se determinaron valores de sulfato en 5315 ± 300 mg/l. En la fase de curtición y lavados de curtición, los valores tan altos de sulfatos son debidos a la adición de sales de cromo (III), las cuales se obtienen tras la reducción del bicromato potásico con óxido de azufre.

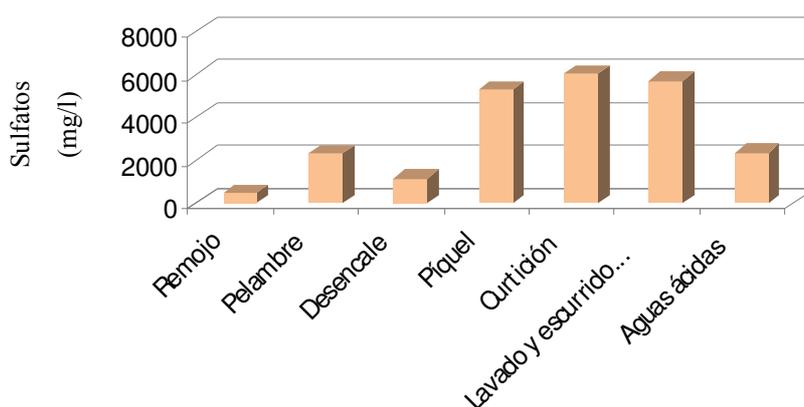


Figura 4.4. Concentración de sulfatos de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos

En la Figura 4.5 se pueden observar los resultados obtenidos tras el análisis de sólidos totales (ST), sólidos inorgánicos (SI) y sólidos orgánicos (SO) en las distintas corrientes generadas en el proceso de curtidos. En ella se puede observar que las fases que mayor cantidad de sólidos totales aportan al agua residual son las de píquiel, curtición y lavados de curtición. Se puede comprobar también que las fases alcalinas (remojo, pelambre y desencale) son las que aportan mayor cantidad de sólidos orgánicos, mientras que las fases ácidas (píquiel, curtición, lavados de curtición y tinturas) son las que presentan mayor cantidad de sólidos inorgánicos. Este resultado era el esperado ya que en las fases alcalinas se solubilizan (en el baño residual) una elevada concentración de proteínas de la piel, mientras que en las aguas residuales ácidas hay más productos químicos y menos transferencia de materia orgánica de la piel al baño.

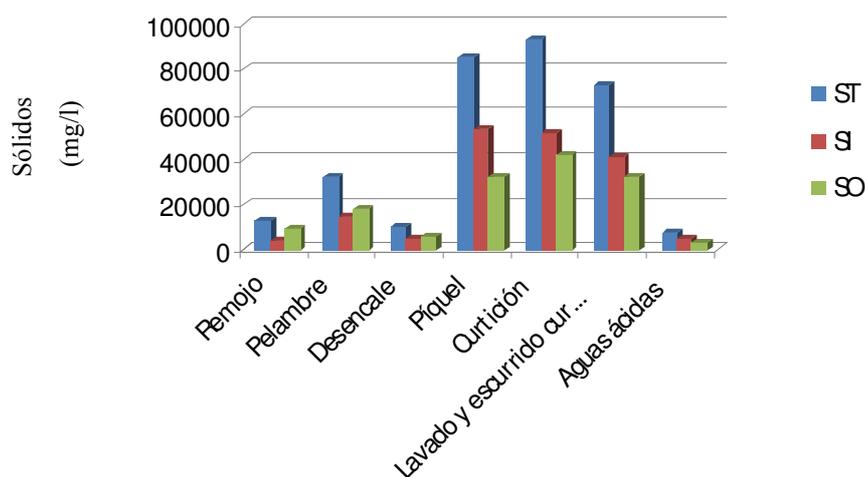


Figura 4.5. Sólidos totales, inorgánicos y orgánicos de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos

En la Figura 4.6., se pueden observar los resultados obtenidos tras el análisis de cromo trivalente en las distintas fases del proceso de curtidos. En ella se ve claramente que la fase que mayor concentración aporta al baño residual es la de curtición (valor medio de 4500 mg/l con una desviación del 2.56 %), seguida de la de lavados de curtición y finalmente la de recurtición, tintura y engrase. El resto de fases, previas a la curtición, no aportan cromo alguno al efluente final.

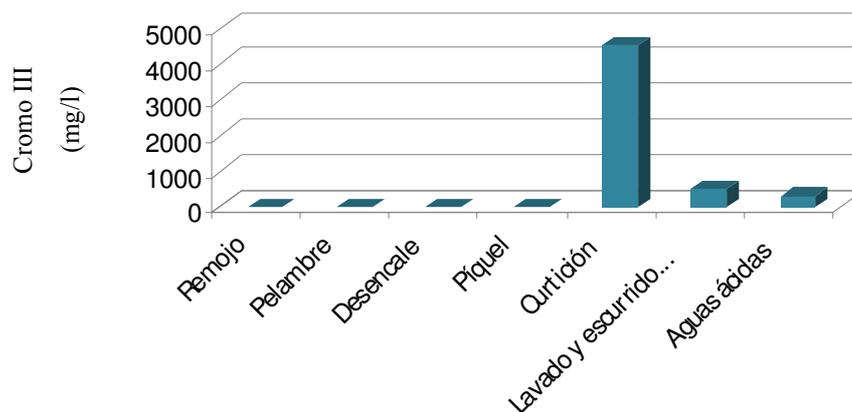


Figura 4.6. Cromo trivalente de las aguas residuales generadas en cada fase del proceso de curtidos

Como resumen y para poder observar de forma más clara el porcentaje de contaminantes aportados por cada una de las fases del proceso al efluente final, las Figuras de la 4.7. a la 4.12., muestran la contribución a la contaminación global de cada una de las fases estudiadas.

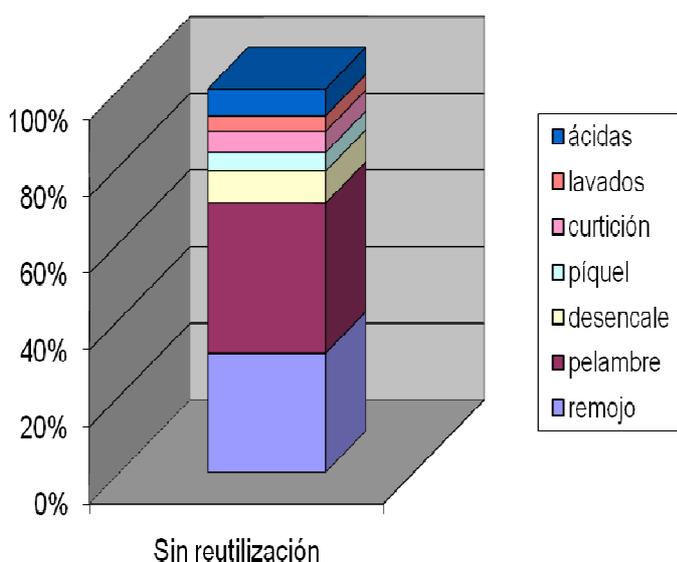


Figura 4.7. % DQO aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos

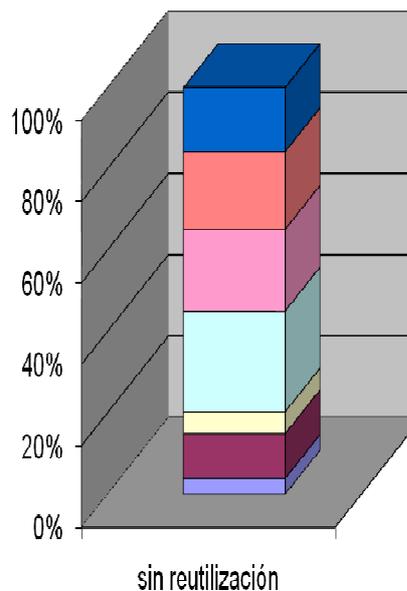


Figura 4.8. % Sulfatos aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos

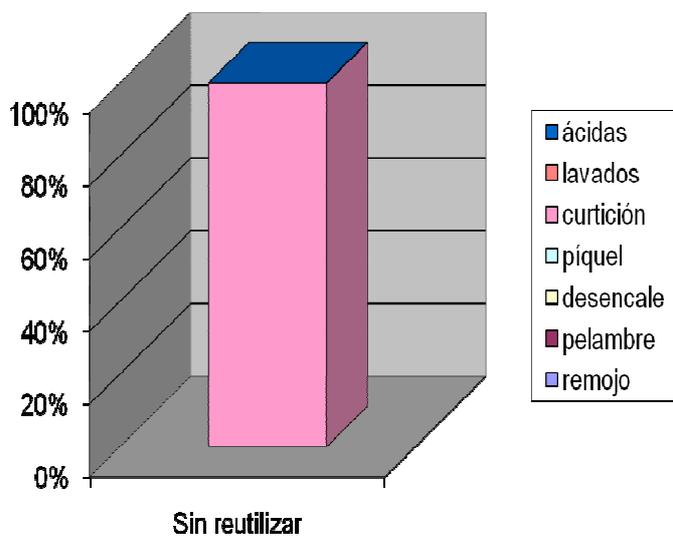


Figura 4.9. % Cromo aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos

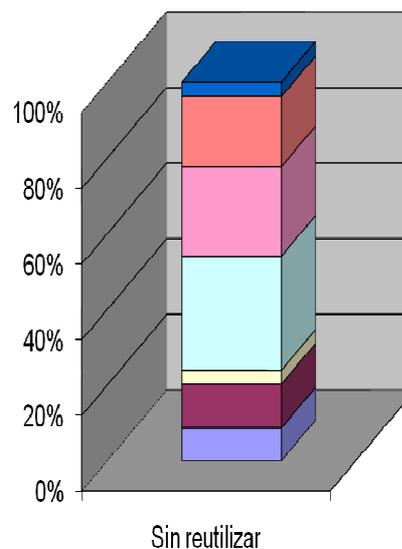


Figura 4.10. % ST aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos

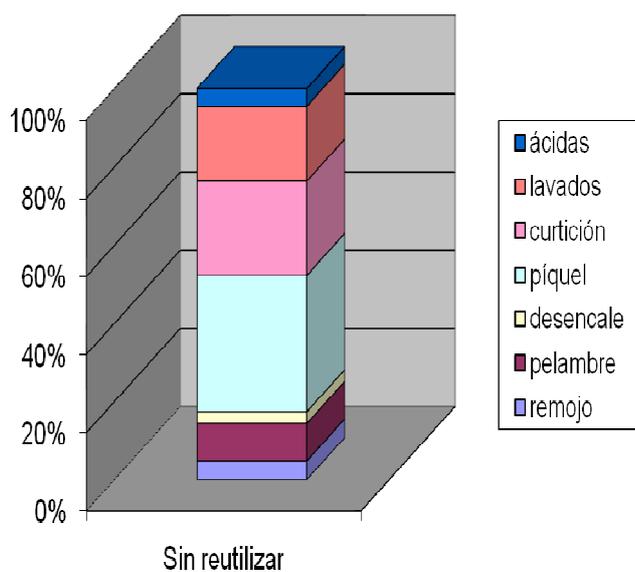


Figura 4.11. % SI aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos

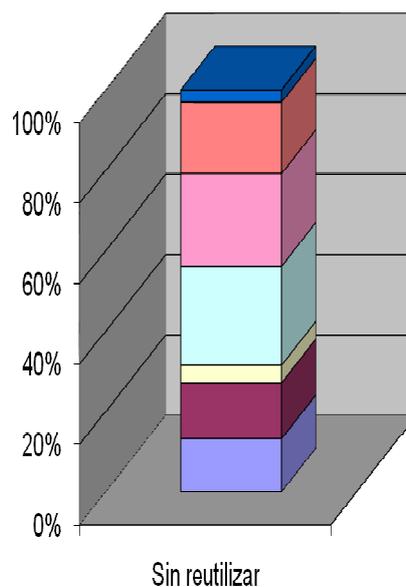


Figura 4.12. % SO aportado por cada una de las fases del proceso de curtidos

4.2. RESULTADOS DE LA REUTILIZACIÓN DIRECTA

4.2.1. Reutilización de los baños residuales de pelambre-calero en el remojo

Control del proceso

En las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15 se pueden observar las variaciones de la densidad, de la alcalinidad y del pH, respectivamente, en el proceso realizado con diferentes proporciones de agua residual y comparándolas con las del proceso estándar. Los ensayos se realizaron tal y como se indican en el apartado 3.2 2.1., de la Metodología.

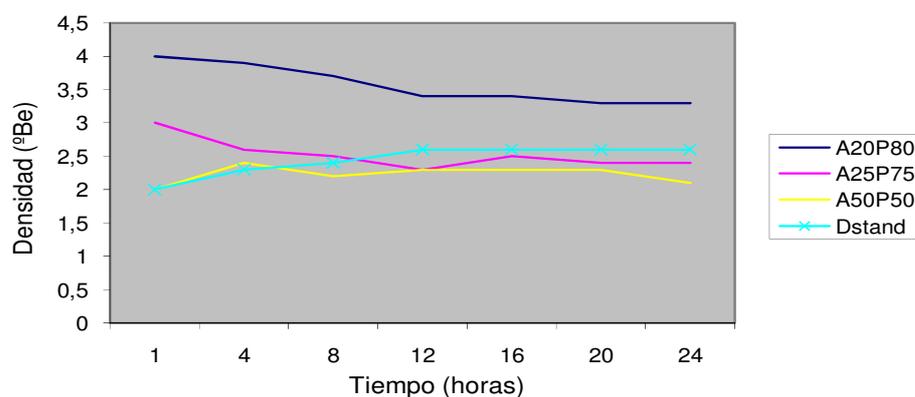


Figura 4.13. Evolución temporal de la densidad en la fase del remojo

El mejor ensayo, es aquel que evoluciona de forma paulatina, es decir, aquel en el cual no se producen cambios bruscos de densidad. Si se observa la Figura 4.13, se concluye que tanto el ensayo A25P75 como el A50P50 son válidos desde el punto de vista de densidad de proceso.

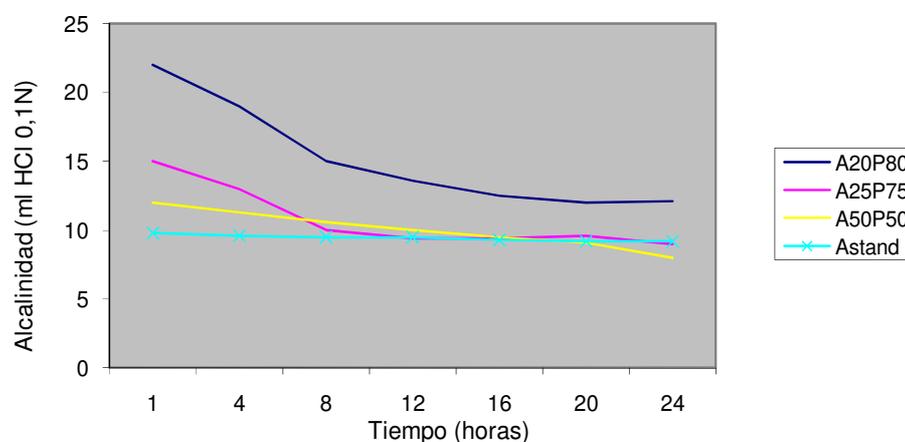


Figura 4.14. Evolución temporal de la alcalinidad en la fase del remojo

En la medida de la evolución temporal de la alcalinidad ocurre algo similar a lo ocurrido en la densidad. El ensayo mejor, es aquel cuya evolución es menos brusca. Si se observa la Figura 4.14 se puede comprobar que tanto la experiencia A25P75 como la A50P50, son las que mejor se comportan durante todo el proceso y las que más se asimilan al proceso estándar. Por contra, en la A20P80 se producen rápidos descensos de alcalinidad en las tres primeras horas de proceso.

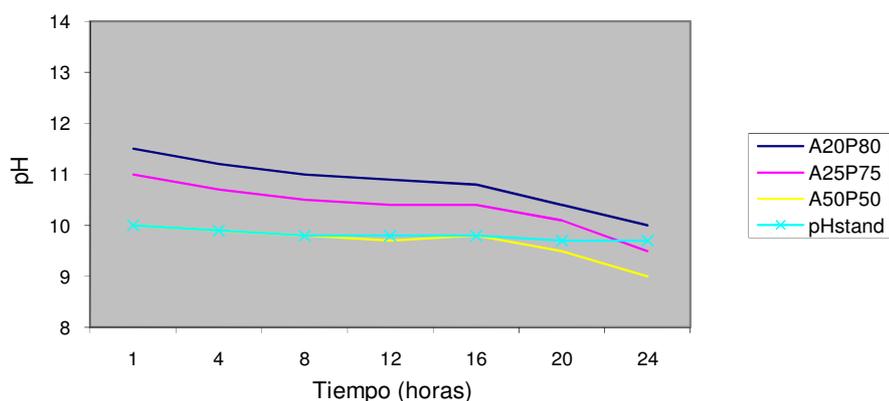


Figura 4.15. Evolución temporal del pH en la fase del remojo

La evolución del pH es bastante similar en las tres experiencias tal y como se puede observar en la Figura 4.15. El pH más adecuado es aquel en el cual no se producen roturas ($\text{pH} \leq 11$) en los enlaces disulfuro del pelo dando lugar a cortes del mismo debido a la acción del sulfuro. Por lo tanto, el ensayo que mejor se comporta es el A50P50, siendo además el más similar al proceso estándar.

Análisis de las aguas residuales en la fase de remojo

Los resultados de los análisis realizados a las aguas residuales en la fase de remojo y pelambre tras la reutilización, se muestran en las Figuras 4.16., 4.17., 4.18., 4.19. y 4.20. Se puede observar que al utilizar el agua residual de la fase de de pelambre como agua de remojo se reduce en su totalidad el vertido del baño de pelambre a la planta depuradora, puesto que el volumen de agua necesario para realizar el remojo es casi el doble que el volumen que se utiliza para el pelambre. El pequeño excedente de baño de pelambre se utilizaría para realizar la filtración del pelo en la propia fase de pelambre.

En la Figura 4.16 se observan los valores de conductividad aportados al agua residual de remojo antes y después de la reutilización del agua de pelambre en ésta fase. Se puede observar que en todos los ensayos la conductividad del agua residual de remojo aumenta con respecto a los valores iniciales, observándose un valor más bajo en el ensayo A50P50.

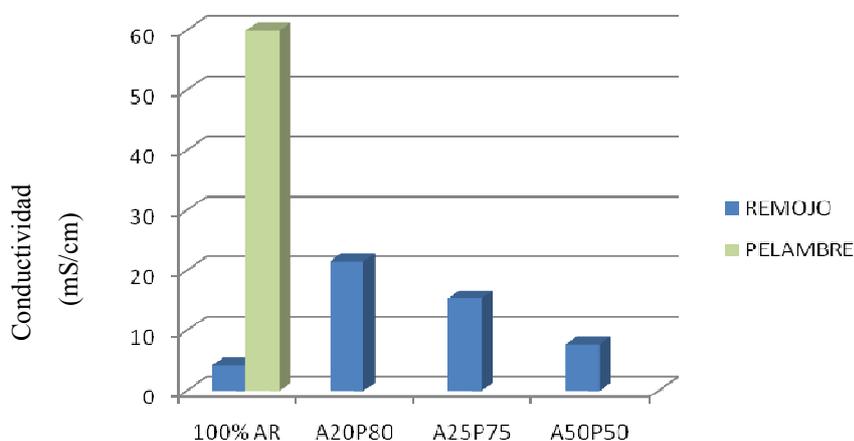


Figura 4.16. Conductividad del agua residual de remojo y pelambre antes y después de la reutilización del pelambre en el remojo

En la Figura 4.17, se puede observar el cambio que se produce en el pH del agua residual de remojo. Las diferencias de pH son mínimas, siendo los ensayos A20P80 y A25P75 los que más se aproximan al pH normal de remojo (9.5).

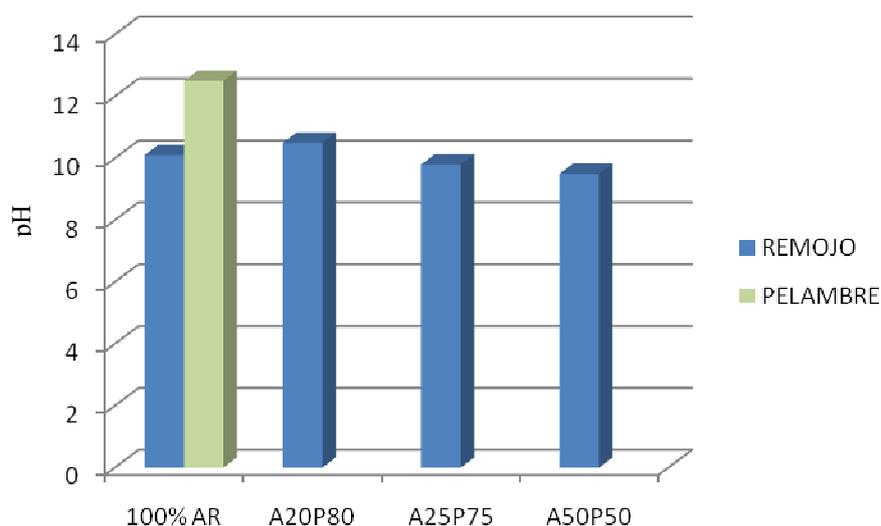


Figura 4.17. pH del agua residual de remojo y pelambre antes y después de la reutilización del pelambre en el remojo

En la Figura 4.18., se pueden observar los valores de la DQO del agua residual antes y después de la realización. En esta figura, se observa que en todos los ensayos aumenta la concentración de la DQO, siendo el ensayo A50P50 el ensayo en el que menos aumenta la DQO en el agua residual (54%).

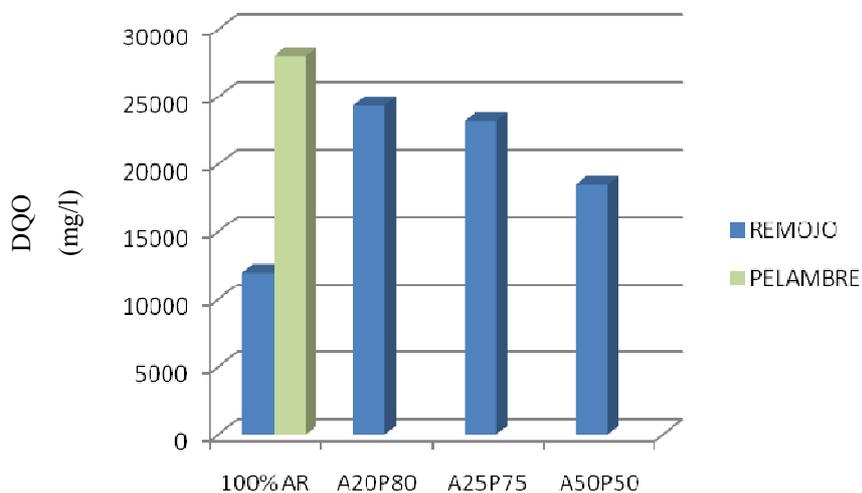


Figura 4.18. DQO del agua residual de remojo y pelambre antes y después de la reutilización del pelambre en el remojo

En la Figura 4.19., se observan los valores de los sulfatos del agua residual de remojo antes y después de la reutilización. Se puede observar que el ensayo A50P50 se reduce en un 12% la cantidad de sulfatos en el agua residual, esta disminución puede ser debida a la reacción entre los sulfuros y la piel.

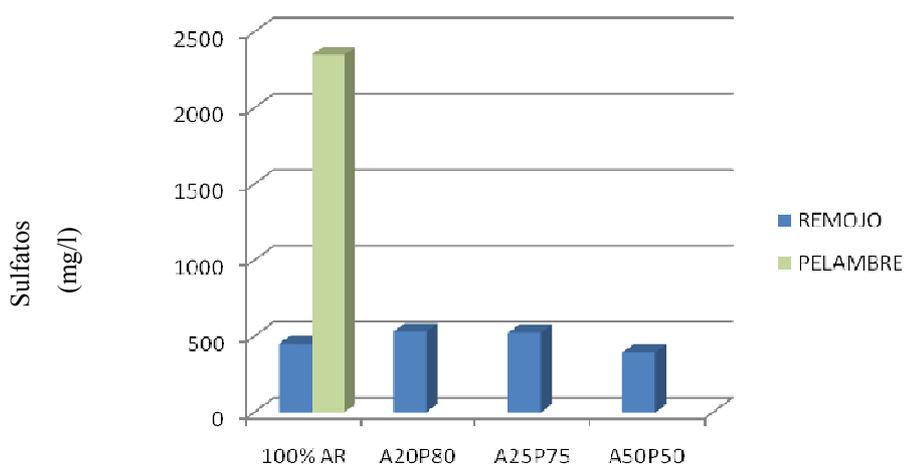


Figura 4.19. Sulfatos del agua residual de remojo y pelambre antes y después de la reutilización del pelambre en el remojo

Por último en la Figura 4.20., se observan los valores de los sólidos totales, orgánicos e inorgánicos, aportados al agua residual de remojo antes y después de la reutilización. En ella se puede observar que en todos los ensayos aumenta el contenido en sólidos tanto orgánicos como inorgánicos siendo el ensayo A50P50 el que menor concentración aporta.

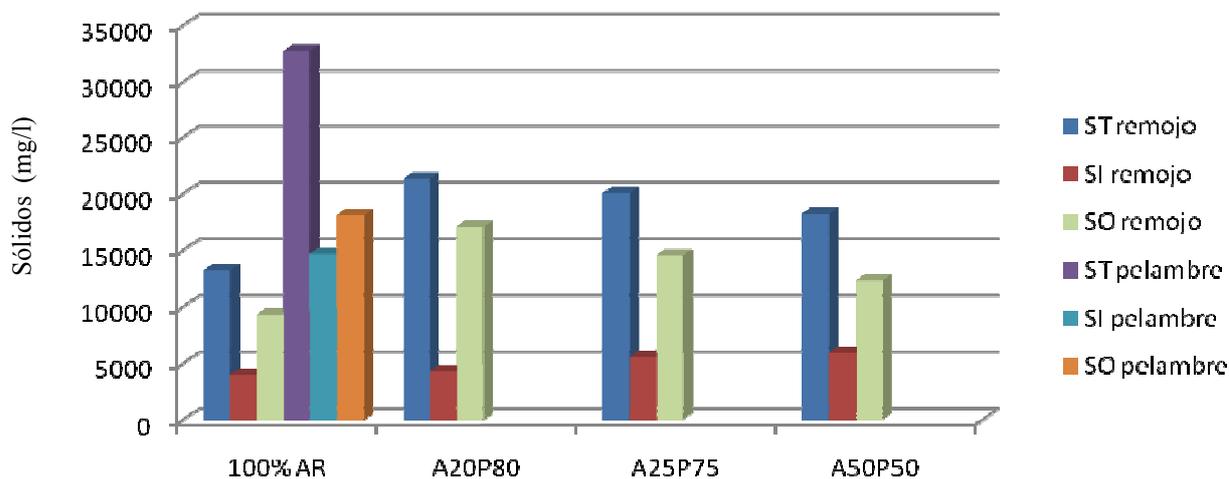


Figura 4.20. Sólidos del agua residual de remojo y pelambre antes y después de la reutilización del pelambre en el remojo

Finalmente, cabe comentar que el volumen de agua usada en el remojo es dos veces el volumen de agua utilizada en el proceso de pelambre. Por lo tanto, la utilización del baño de pelambre es completa. De esta forma se pueden ahorrar 14430 m^3 de agua al año, además de los productos que se añaden al baño de remojo (carbonato, enzimas, humectantes). Por otra parte, la contaminación generada (en términos de concentración de contaminante) es menor, tal y como se ha visto en este apartado.

Análisis de la piel terminada

Los resultados obtenidos para los parámetros subjetivos tras obtener un artículo de piel acabado empleando para el remojo el baño de pelambre en las diferentes proporciones, se muestran en las Figuras 4.21., 4.22. y 4.23.

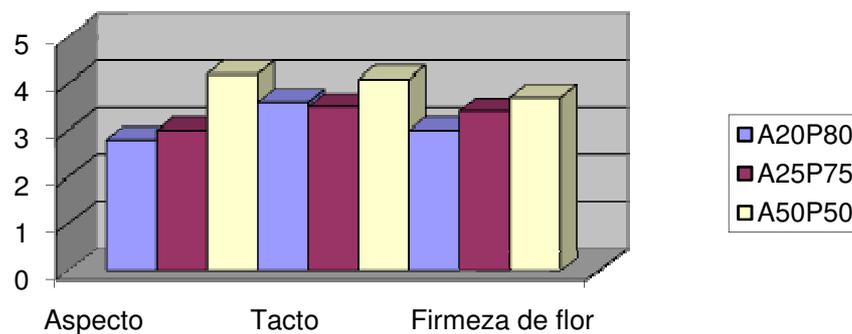


Figura 4.21. Características subjetivas de la piel en la reutilización del baño de pelambre en remojo

En todos los parámetros subjetivos determinados (aspecto, tacto, firmeza de flor) se confirma que la experiencia A50P50 es la mejor para los 10 artículos de piel realizados, desde el punto de vista subjetivo de valoración final de la piel. Las experiencias A20P80 y A25P75, sólo cumplirían el parámetro del tacto puesto que superan el valor mínimo de 3, tal y como se ha explicado en la metodología.

En la Figura 4.22., se muestra una probeta durante la realización del ensayo de tracción.



Figura 4.22. Probeta durante el ensayo de tracción en la reutilización del baño de pelambre en el remojo

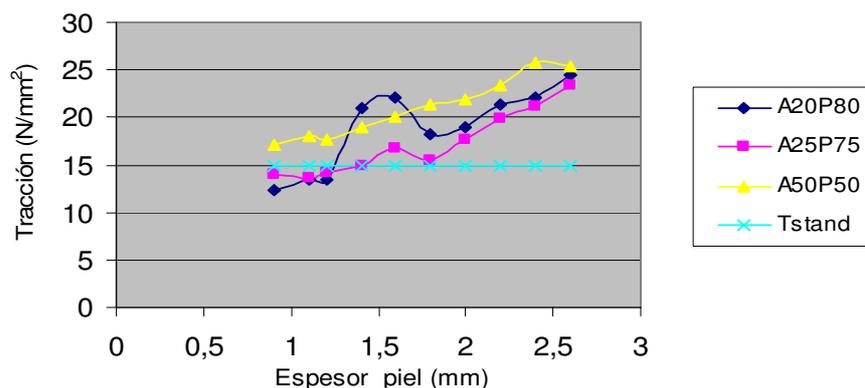


Figura 4.23. Ensayos de tracción en la reutilización del baño de pelambre en remojo

Los valores obtenidos en los ensayos de tracción (Figura 4.23.) son bastante similares en todos los casos, cumpliendo todos los límites exigidos. Se observa que a espesores inferiores a 1.3 mm sólo el ensayo A50P50 cumpliría los mínimos, mientras que a espesores superiores cualquier ensayo sería bueno. Además, se observa que del espesor 1.4 mm a 1.6 mm en el ensayo A20P80 se produce un aumento de tracción mientras que en el espesor 1.8 mm se produce un descenso considerable. Estas irregularidades no son buenas en la piel pues podría haber problemas de roturas en el moldeo del zapato. El ensayo A25P75 se puede ver que es muy similar al A50P50, pero con valores de tracción más bajos, con lo que a nivel de tracción el experimento A50P50 sería el adecuado.

En la Figura 4.24, se muestran las probetas de cuatro pieles distintas tras la aplicación del ensayo de tracción.



Figura 4.24. Probetas tras el ensayo de tracción en la reutilización del baño de pelambre en remojo

En la Figura 4.25., se muestra una probeta durante la realización del ensayo de desgarro de acuerdo con el apartado 3.1.4., de la Metodología.



Figura 4.25. Probeta durante el ensayo de desgarro en la reutilización del baño de pelambre en el remojo

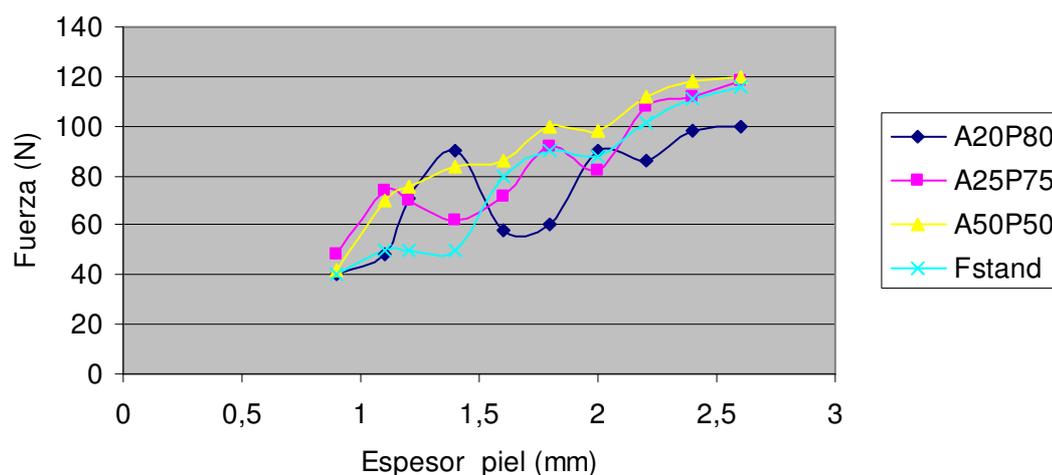


Figura 4.26. Ensayos de desgarro en la reutilización del baño de pelambre en remojo

En los ensayos de desgarro ocurre algo similar a lo sucedido en los de tracción (Figura 4.26.). De hecho, en el ensayo A20P80 se puede observar una curva de resistencias muy irregular, lo que puede producir roturas no deseadas a la hora de coser el zapato. El ensayo más constante es de nuevo el ensayo A50P50, puesto que el experimento A25P75, tal y como se observa, muestra una curva de resistencias muy variable aunque un poco menos que el ensayo A20P80.

En la Figura 4.27., se muestra una probeta durante la realización del ensayo de elasticidad.

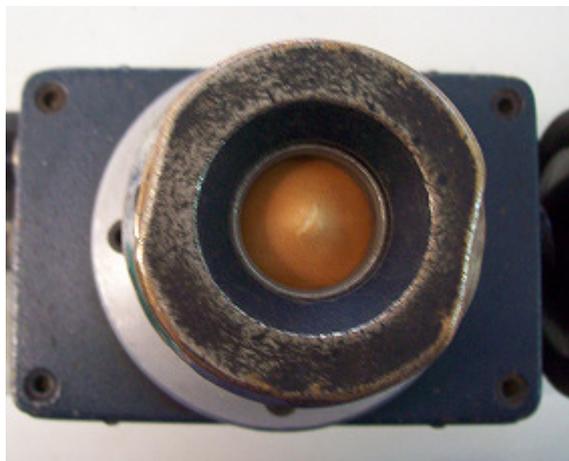


Figura 4.27. Probeta durante el ensayo de elasticidad en la reutilización del baño de pelambre en el remojo

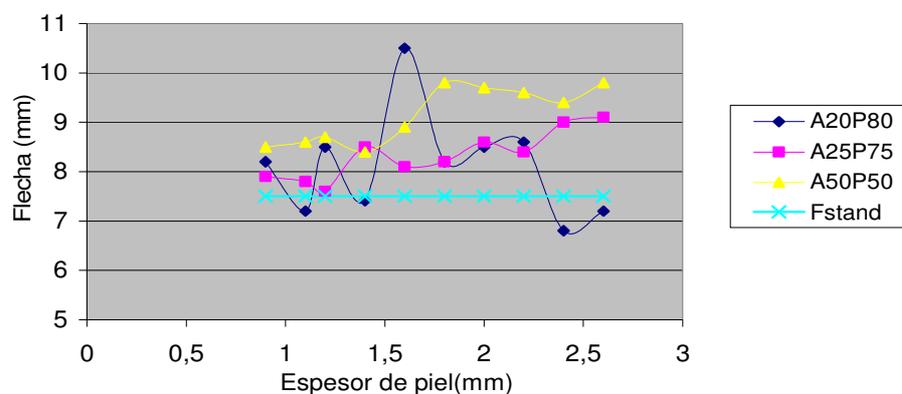


Figura 4.28. Ensayos de elasticidad en la reutilización del baño de pelambre en remojo

En los ensayos de elasticidad de flor (lastómetro) (Figura 4.28.) se vuelve a repetir la irregularidad del ensayo A20P80. Como consecuencia, se puede producir la rotura de la puntera del zapato en su fabricación. Los ensayos A25P75 y A50P50 serían válidos pues la diferencia entre ambos es muy pequeña, alcanzando en ambos casos valores superiores a 7.5 mm.

La variabilidad del ensayo A20P80 frente a los restantes puede ser explicada por el valor de pH (superior a 12) del pelambre. Así pues, el uso de este baño de pelambre como baño de remojo puede producir un ataque a las fibras de la piel causado un *hinchamiento alcalino* o hidrólisis alcalina, que daña a las cadenas proteicas de la misma. De esta forma, se puede concluir que el ensayo **A50P50** es el más **óptimo**.

4.2.2. Reutilización de los baños residuales de píquiel

Control del proceso

En la Figura 4.29., se recoge la evolución temporal de la densidad del baño en los tres ensayos realizados de reutilización de baños de píquiel en el propio proceso de píquiel. Como se puede comprobar, la densidad es decreciente a lo largo del proceso, llegando a valores de densidad demasiado bajos en el ensayo Pi5, pudiendo ocasionar hinchamiento ácido en las pieles e hidrólisis de las cadenas proteicas de la piel. En los ensayos Pi9 y Pi14, la bajada de densidad es acusada durante los primeros 40 minutos, estabilizándose después. En dichos ensayos no hay riesgo de hidrólisis proteica. Comparando los ensayos con el proceso estándar el más aconsejable sería el Pi14.

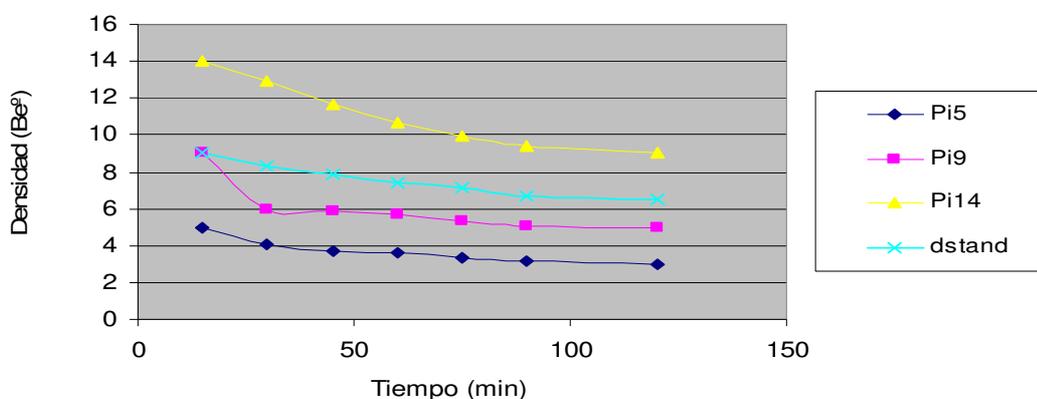


Figura 4.29. Evolución temporal de la densidad del baño de píquiel en las tres experiencias de reutilización

Análisis de las aguas residuales en la fase de píquel.

El agua de píquel se puede reutilizar hasta que la concentración de materia orgánica en el baño es tal que se descompone, produciendo malos olores y problemas en el proceso de píquel. Así pues, tras un periodo de 6 meses toda el agua de píquel reutilizada se habría que verter a la planta depuradora.

La conductividad, en los baños residuales de píquel tal y como se observa en la Figura 4.30, aumenta al incrementar el contenido en sales en el baño, es decir, al aumentar la densidad del baño. Así pues, el baño residual que mayor contenido en sales y por tanto que más conductividad aporta al agua residual es del Pi14 (50.3 mS/cm), mientras que el Pi5 y el Pi9 aportan valores menores de conductividad (31.2 mS/cm y 40.2 mS/cm, respectivamente).

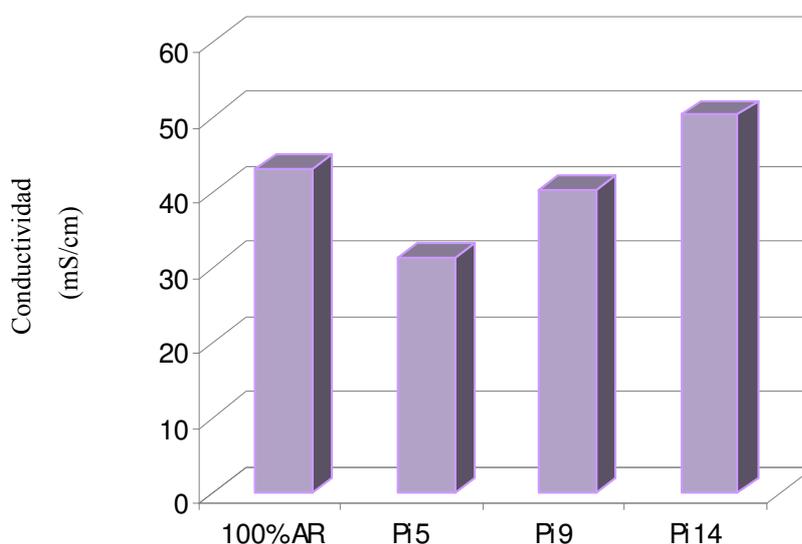


Figura 4.30. Conductividad antes y después de reutilizar el baño de píquel

En la Figura 4.31., se puede comprobar que el valor del pH no sufre demasiadas variaciones entre los diferentes ensayos y el agua residual de un proceso sin reutilización. Se parte de un valor de 3.2 y en los ensayos realizados se obtienen valores de pH entre 3.0 y 3.3. Estos valores son normales dado que el pH de final del proceso de píquel debe estar en un intervalo de pH entre 2.8-3.3 para garantizar la buena penetración de las sales de cromo en la posterior curtición.

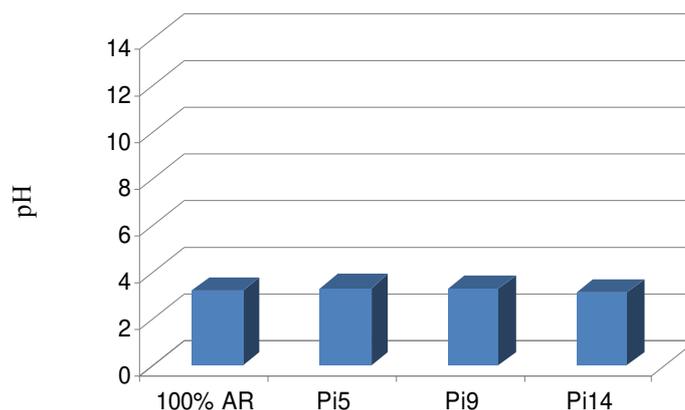


Figura 4.31. pH antes y después de reutilizar el baño de píquel

Como era de esperar, la DQO aumenta en todos los ensayos dando valores similares en las diferentes pruebas de reutilización. Así pues, en la Figura 4.32, se puede observar que el ensayo Pi5 aporta 4260 mg/l DQO, el Pi9 4300 mg/l DQO y el Pi14 4405 mg/l DQO. Estos valores de DQO son por tanto producidos al cabo de 6 meses y el aumento de materia orgánica es debido a las pequeñas partes de colágeno que se desprende de la piel durante el proceso de píquel.

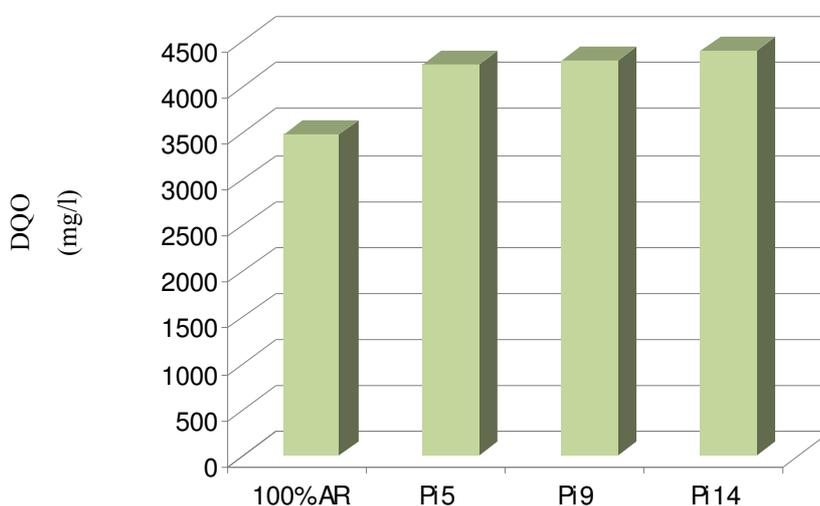


Figura 4.32. DQO antes y después de reutilizar el baño de píquel

El contenido en sulfatos en el agua residual de píquel proviene de la adición de ácido sulfúrico con el fin de reducir el pH de 7 a 2.8-3.3. Como cabía esperar, la concentración de sulfatos en el agua de píquel tras 6 meses de reutilización aumenta en relación al aumento de sal en el baño puesto que cuanto más sal, más cantidad de ácido sulfúrico es necesario para bajar el pH en el baño de píquel. De esta forma, tal y como se puede observar en la Figura 4.33., el agua residual del ensayo Pi14 es el que contiene mayor cantidad de sulfatos y la del ensayo Pi5 la que menos.

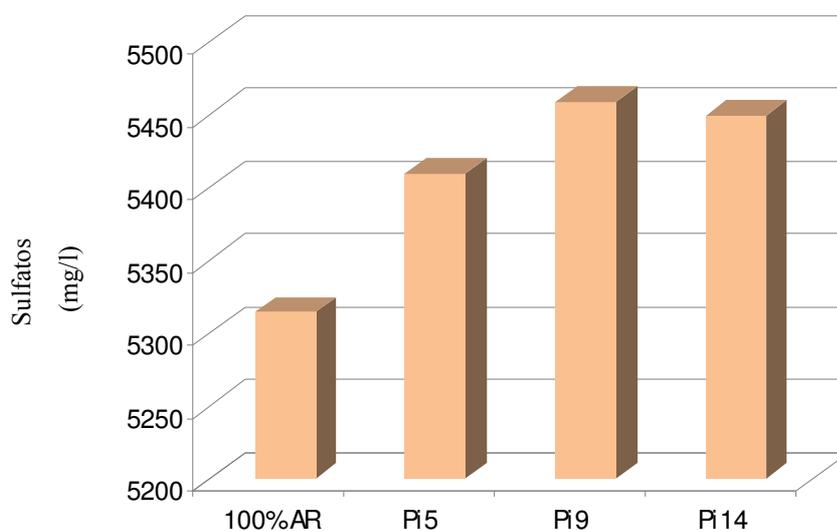


Figura 4.33. Sulfatos antes y después de reutilizar el baño de píquel

En la Figura 4.34., se puede observar la diferencia entre los sólidos del agua residual de píquel y el agua residual de píquel tras los seis meses de reutilización de los diferentes ensayos. En ella se puede ver cómo aumentan los sólidos con respecto al agua residual sin reutilizar y cómo aumenta la cantidad de materia orgánica debido al colágeno desprendido de la piel. La cantidad de sólidos totales también aumenta conforme aumenta la cantidad de sal en el baño de píquel, de esta forma el ensayo Pi14 es el que mayor cantidad de sólidos totales contiene (99230 mg/l ST) y el ensayo Pi5 el que menos (88950 mg/l ST).

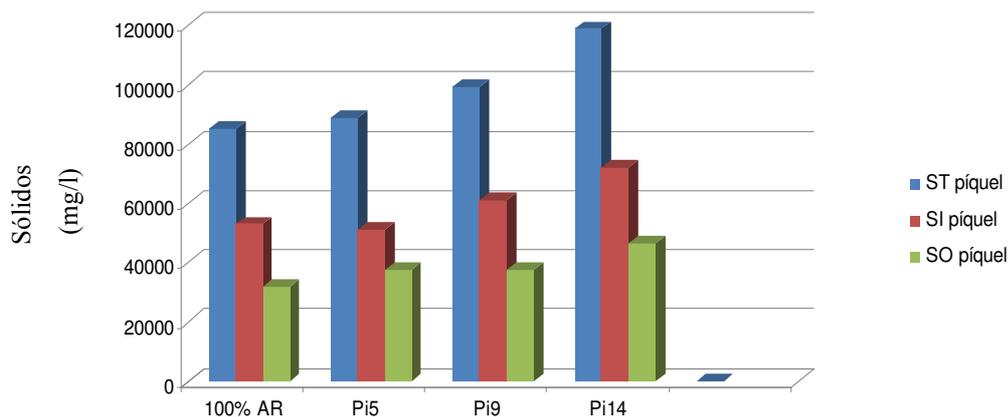


Figura 4.34. Sólidos antes y después de reutilizar el baño de piquel

A los seis meses se produce el vertido del agua residual reutilizada coincidiendo con la época de paro de la parte productiva del proceso (verano y navidad).

Análisis de la piel terminada

Los resultados obtenidos después de seguir las pieles hasta su proceso final, una vez procesadas con los baños de piquel reutilizados se muestran en las Figuras 4.35., 4.36., 4.37. y 4.38. A la vista de los resultados subjetivos de aspecto, tacto y firmeza de flor, se observa que el ensayo Pi5 es considerablemente peor que el Pi9 y Pi14. El ensayo Pi14 tiene una valoración mejor que el Pi9 aunque estas diferencias son mínimas (Figura 4.35.).

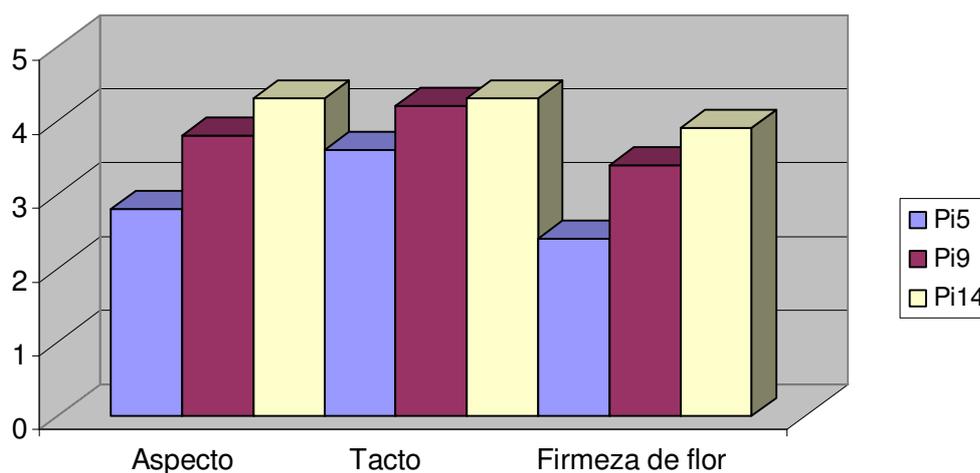


Figura 4.35. Características subjetivas de la piel en la reutilización del baño de piquel

En los ensayos de tracción (Figura 4.36.), se muestra que en el ensayo Pi5 se produce un defecto en la piel pues le falta resistencia. Esto se debe a que la densidad del baño se encuentra por debajo del mínimo produciendo así un ataque a las fibras colagénicas de la piel y produciendo lo que se denomina un *hinchamiento ácido* de la piel, que da lugar a una pérdida de resistencia del cuero. Se confirma, de nuevo, que la diferencia entre los ensayos Pi9 y Pi14 es insignificante.

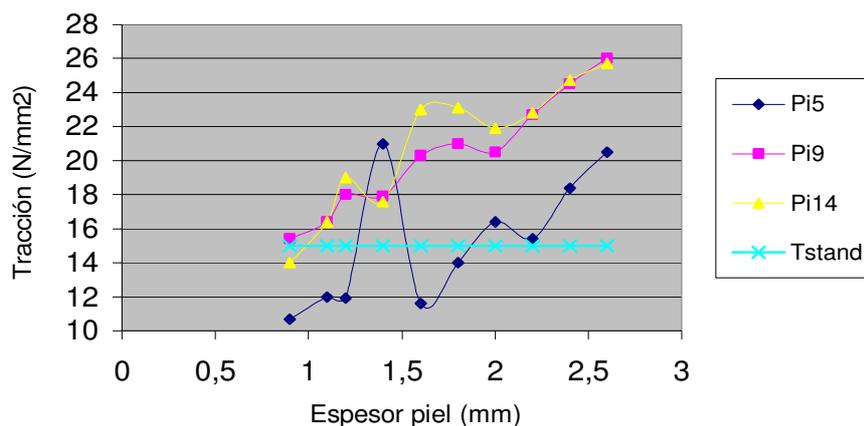


Figura 4.36. Ensayos de tracción en la reutilización del baño de piqué

En los ensayos de desgarro (Figura 4.37.), se obtuvieron en general resultados análogos a los de tracción. Sin embargo, a espesores elevados se observan diferencias entre las experiencias Pi9 y Pi14. Así pues, se confirma de nuevo que tanto el ensayo Pi14 como el Pi9, superarían los valores mínimos establecidos (Fstand).

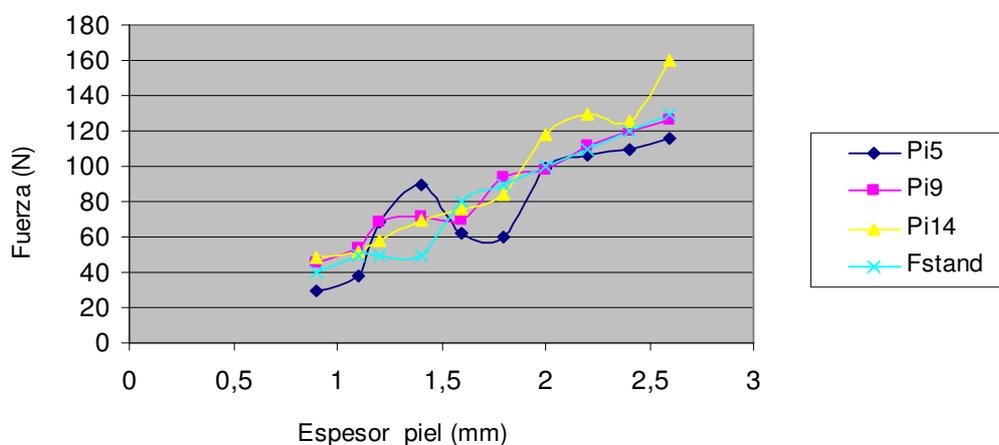


Figura 4.37. Ensayos de desgarro en la reutilización del baño de piqué

En la Figura 4.38., se muestran las probetas de cuatro pieles distintas tras la aplicación del ensayo de desgarro.



Figura 4.38. Probetas tras el ensayo de desgarro en la reutilización del baño de píquel

En los ensayos de elasticidad (Figura 4.39.), el ensayo Pi5 continúa confirmando la rotura de las fibras y la debilidad de las mismas frente a resistencias mecánicas, mientras que en el ensayo Pi9 se obtienen mejores resistencias que en el Pi14. Siendo válidos los resultados tanto del Pi9 como del Pi14 puesto que superan el mínimo de elasticidad (flecha) para empeine es de 7.5 mm (Fstand).

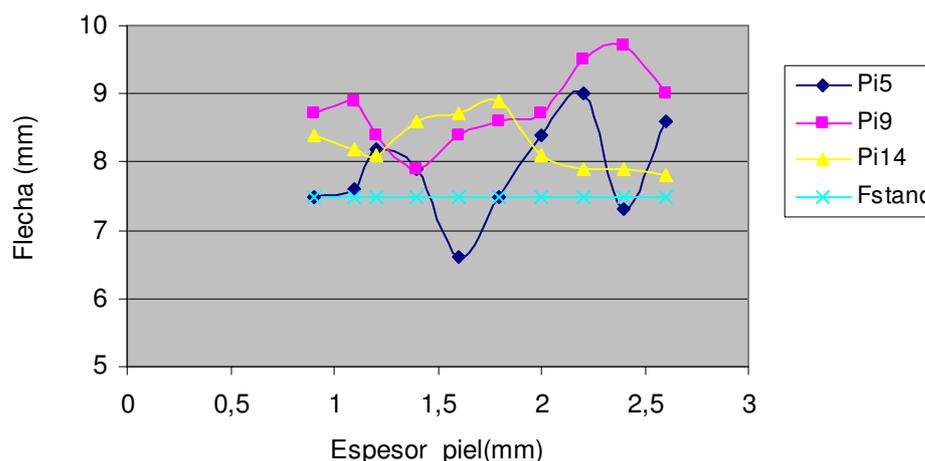


Figura 4.39. Ensayos de elasticidad en la reutilización del baño de píquel

Así pues, se puede concluir que tanto el ensayo Pi9 como el Pi14 serían buenos para llevar a cabo desde el punto de vista de características subjetivas y físicas de la piel. Pero en

cambio, el ensayo **Pi9**, contribuye menos al aporte de contaminación al agua residual, considerándose así como el **óptimo**.

4.2.3. Reutilización de los baños residuales de curtición

Control del proceso

El proceso de curtición, tanto para el ensayo A50C50, como para el A25C75 y como para el A0C100 transcurre dentro de la normalidad, no difiriendo ninguno en pH, ni en temperatura que son las variables a controlar en dicho proceso. Como consecuencia, cualquier combinación ensayada en principio se podría aplicar y por ello no se han incluido figuras al respecto.

Análisis de las aguas residuales

En el proceso de curtición ocurrió lo mismo que en el proceso de piqué. Conforme se reutilizaban los baños residuales de curtición, se iba concentrando la materia orgánica en el mismo llegando a descomponerse al cabo de un tiempo. De ahí que se decidiera verter estos baños reutilizados al cabo de seis meses. Los valores de análisis del agua residual vertida se explican a continuación.

La conductividad, en el baño de cromo aumenta al disminuir la cantidad de agua acondicionada aportada, como se muestra en la Figura 4.40. Sin embargo, cabe destacar que las diferencias son muy pequeñas debido a que en función del contenido en cromo del agua residual reutilizada se realiza un aporte mayor o menor de sal de cromo para curtir. Así, en el ensayo A0C100 se adicionó un 3% menos de sal de cromo para curtir, en el ensayo A25C75 un 2% menos de sal y en el ensayo A50C50 un 1% menos de sal de cromo.

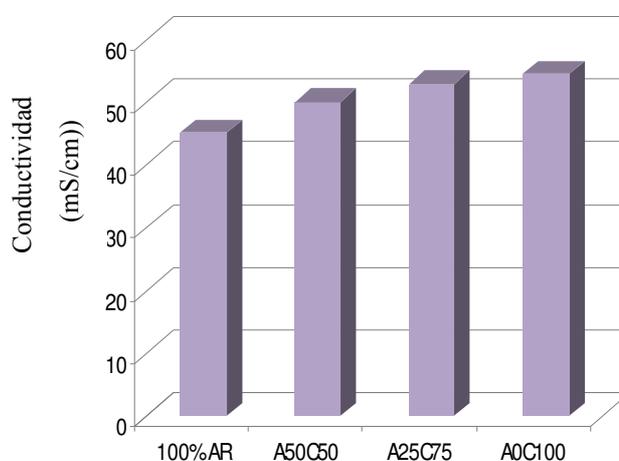


Figura 4.40. Conductividad antes y después de reutilizar el agua residual de curtición

La variación de pH fue muy baja de un ensayo a otro, tal y como se muestra en la Figura 4.41. Además, se ha de destacar que cualquier valor de pH de los alcanzados es apto para el proceso. Esto es debido a que el pH final del proceso de curtición debe estar comprendido entre 3.8-4.4 para garantizar que las sales de cromo estén cargadas positivamente y así poder reaccionar con la carga negativa de las cadenas de aminoácidos del cuero.

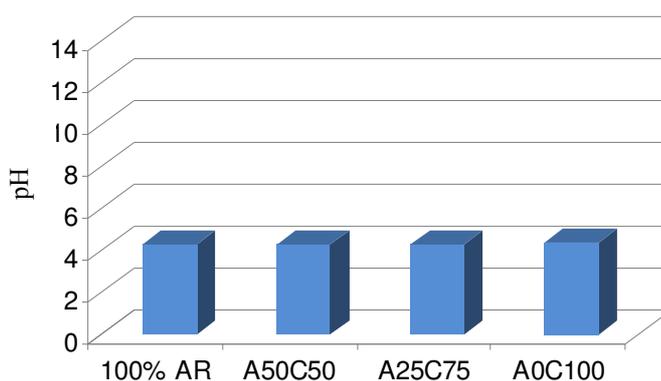


Figura 4.41. pH antes y después de reutilizar el agua residual de curtición

En la Figura 4.42., se puede observar que los valores de la DQO aumentan a medida que se disminuye la cantidad de agua aportada en cada ensayo. Al igual que ocurría en la fase de píquiel, la piel va desprendiendo parte de colágeno debido al efecto mecánico del bombo de curtir. Esto origina un aumento en materia orgánica en el baño la cual va aumentando a medida que se van reutilizando. El ensayo que mayor cantidad de materia orgánica aportó al cabo de los seis meses fue el ensayo A0C100 tal y como era de esperar.

En la fase de curtición se estudió también la concentración de cromo presente en el agua residual, puesto que es uno de los contaminantes más característicos generados por la industria de curtidos. En la Figura 4.43., se puede observar que al cabo de los 6 meses se redujo el cromo residual en todos los ensayos. Sin embargo, esto no fue debido a la reutilización del baño sino a la modificación del proceso de curtición por otro de mayor agotamiento de productos. De esta forma, se consiguió no verter durante 6 meses agua residual con una concentración media de cromo de unos 4500 mg/l y, al mismo tiempo al cabo de los 6 meses verter un agua con menor contaminación.

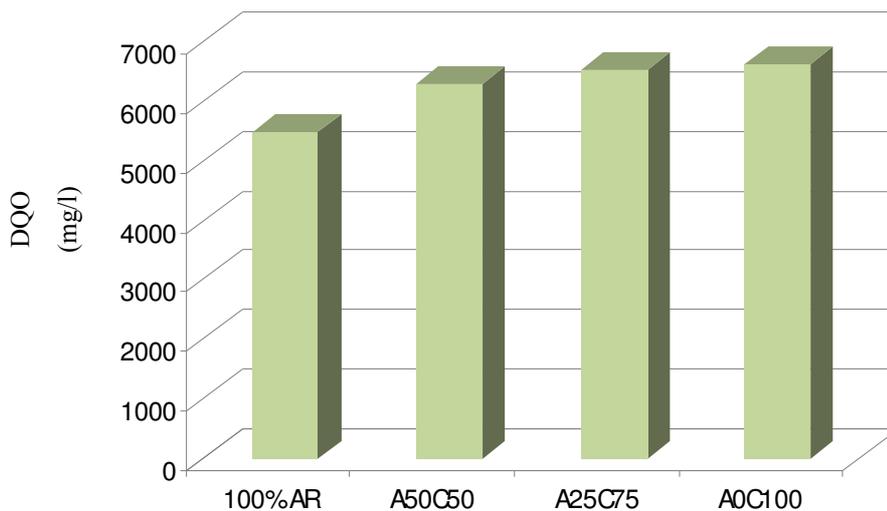


Figura 4.42. Concentración de DQO antes y después de reutilizar el agua residual de curtición

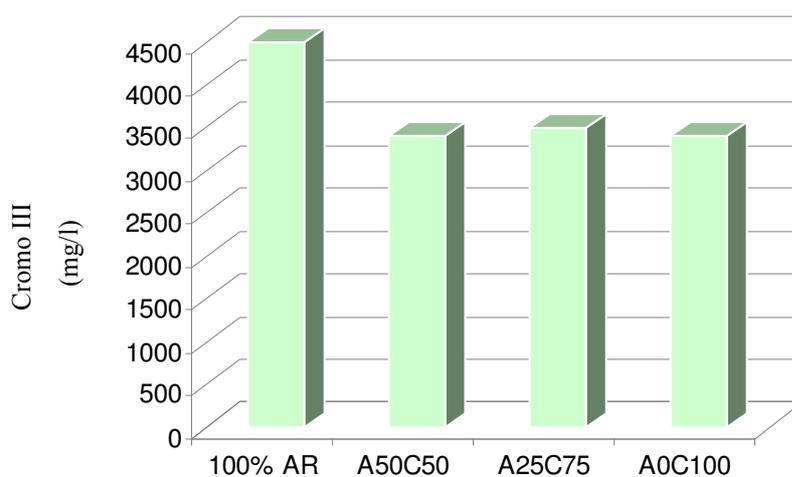


Figura 4.43. Concentración de Cromo III antes y después de reutilizar el agua residual de curtición

En el análisis de los sulfatos ocurrió algo parecido a la conductividad, tal y como se puede ver en la Figura 4.44., obteniéndose valores muy similares de un ensayo a otro. Esto fue debido a que el aporte de sales de cromo es proporcional a la cantidad de sulfatos en el agua residual reutilizada.

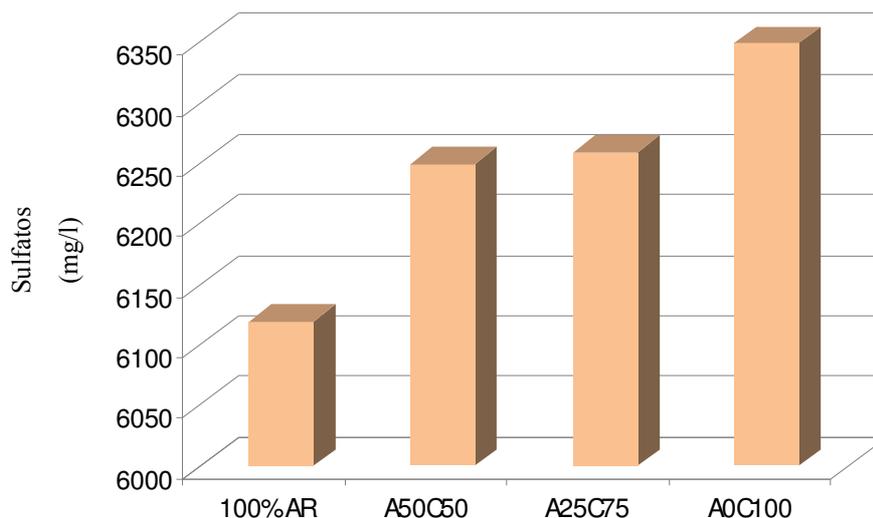


Figura 4.44. Concentración de Sulfatos antes y después de reutilizar el agua residual de curtición

En la Figura 4.45., se puede observar la diferencia de concentración de sólidos (ST, SI y SO) entre el agua residual de curtición y el agua residual tras los seis meses de reutilización de los diferentes ensayos. En ella se puede ver cómo aumentan los sólidos con respecto al agua residual sin reutilizar. Este aumento es en proporción a la cantidad de baño reutilizado.

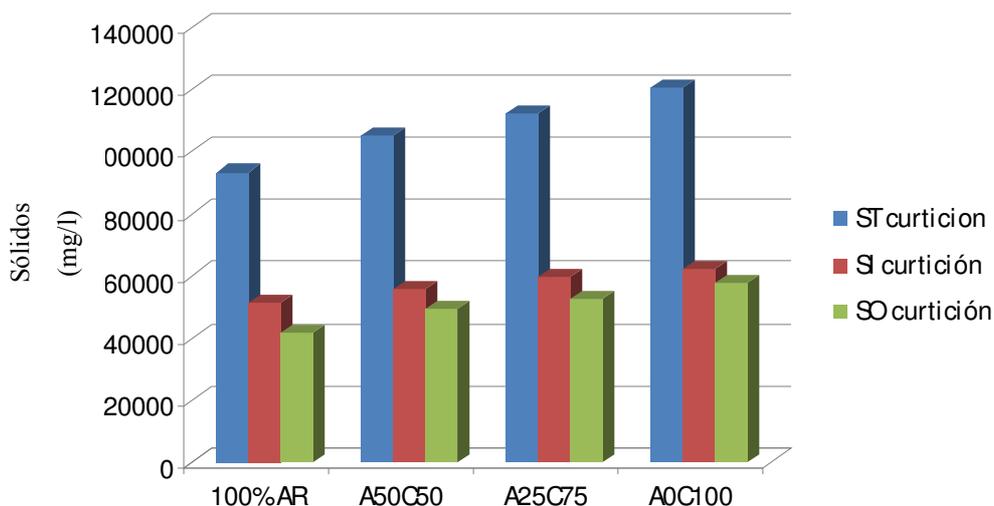


Figura 4.45. Concentración de sólidos antes y después de reutilizar el agua residual de curtición

Análisis de la piel terminada

En la Figura 4.46., se muestra los resultados de valoración subjetiva de las pieles fabricadas tras los distintos ensayos de curtición. Las mejores características subjetivas fueron obtenidas en los ensayos A50C50 y A0C100.

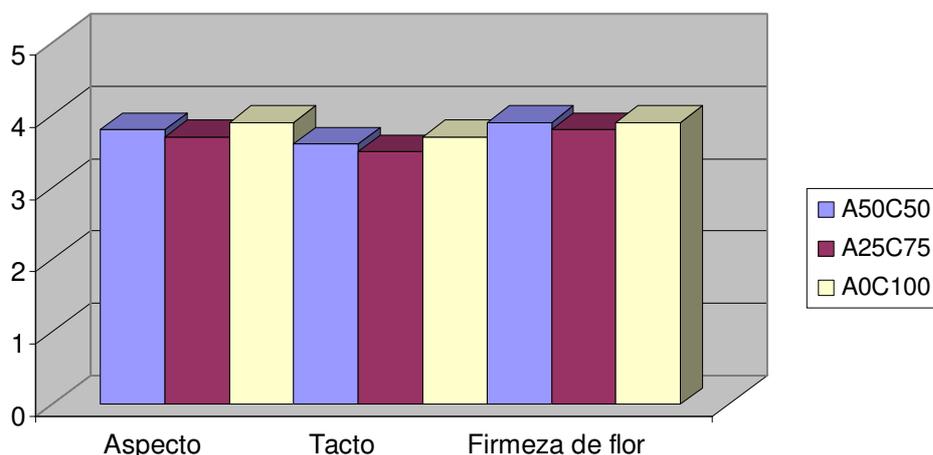


Figura 4.46. Características subjetivas de la piel en la reutilización del baño de curtición

En los ensayos de tracción (Figura 4.47.), se pueden observar que todas las combinaciones realizadas superaran los mínimos exigidos (Tstand), siendo el ensayo A25C75, el que peores resultados ofrece, siendo estos valores debidos a la toma de muestra de la piel la cual fue tomada de una zona cuyas fibras estaban mas abiertas, de ahí su baja resistencia.

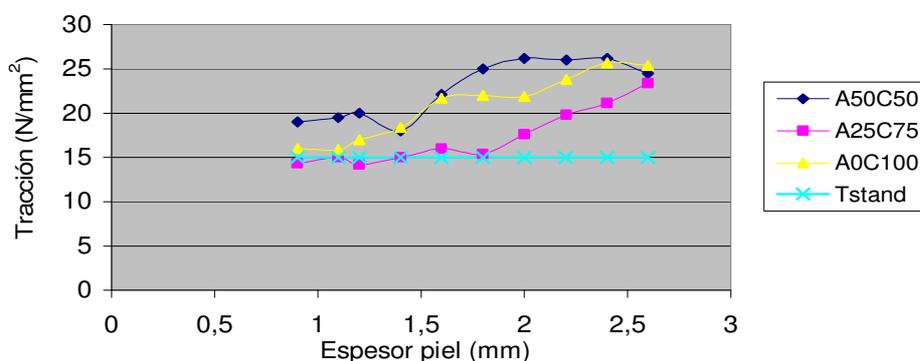


Figura 4.47. Ensayos de tracción en la reutilización del baño de curtición

En los ensayos de desgarro (Figura 4.48.), se pueden observar que todas las combinaciones cumplirían los mínimos exigidos (Fstand), exceptuando el ensayo A50C50, en el de espesor 2.0mm el cual presenta un valor de desgarro de 85N por debajo de 90N que sería lo exigido para este espesor.

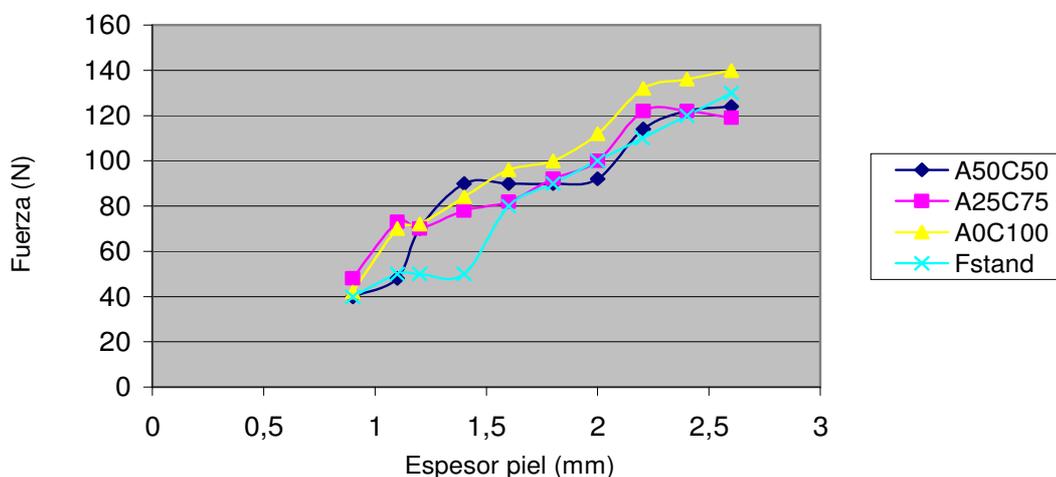


Figura 4.48. Ensayos de desgarro en la reutilización del baño de curtición

En los ensayos de elasticidad (Figura 4.49.), se pueden observar que todas las combinaciones cumplen el mínimo exigido de 7.5mm, exceptuando una muestra del ensayo A25C70, que se encuentra en un valor de elasticidad de 7.4mm.

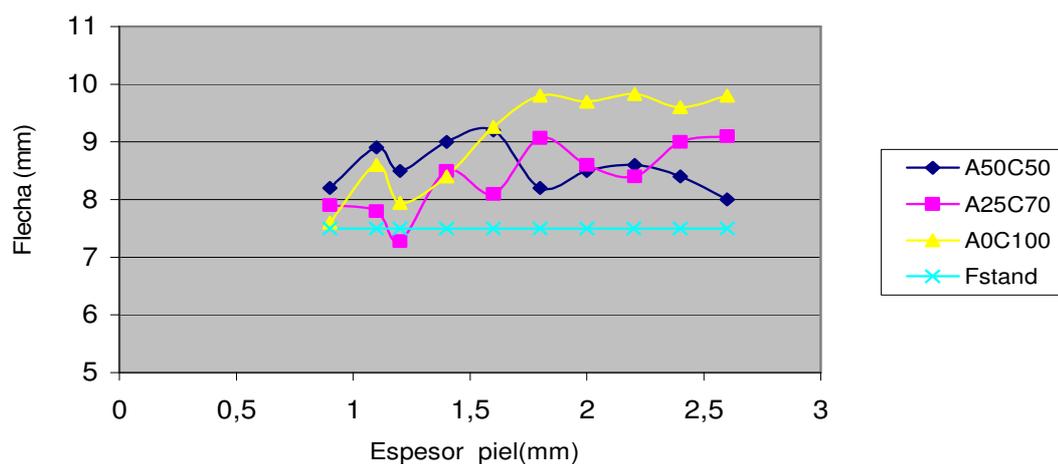


Figura 4.49. Ensayos de elasticidad en la reutilización del baño de curtición

En la Figura 4.50., se muestran las probetas de cuatro pieles distintas tras la aplicación del ensayo de elasticidad.



Figura 4.50. Probetas tras el ensayo de elasticidad en la reutilización del baño de curtición

Se puede concluir, que en los ensayos de resistencias (tracción, desgarro y elasticidad), las diferencias son despreciables. Esto demuestra que el cromo del baño residual se puede reutilizar sin problema alguno. De esta forma, en ensayo **A0C100** es el **óptimo** a realizar.

4.2.4. Reutilización de los baños residuales de tinturas, engrase y recurtición

Control del proceso

El proceso de tintura en los tres ensayos transcurre correctamente, no difiriendo ninguno en pH, ni en temperatura. Cabe comentar que la reutilización de estos baños no conlleva el ahorro de productos químicos, ya que se añaden como en un proceso de tinturas normal.

Análisis de las aguas residuales

En el análisis de las aguas residuales ocurre que no existe diferencia apreciable entre los distintos experimentos. Esto es debido a que esta agua ácida (baños de tintura, engrase y

recurtición) solo se puede utilizar para un artículo concreto y de color negro (puesto que los residuales proceden de diferentes artículos dependiendo de la demanda del mercado).

Análisis de la piel terminada

Las características subjetivas de la piel (Figura 4.51.), muestran que ninguno de los tres ensayos llega a tener unas características medias buenas, puesto que los valores, excepto en ensayo A25T75 en la característica de aspecto, se encuentran por debajo de una puntuación mínima de 3. Por ello, habría que seguir estudiando el proceso y ajustando parámetros si se quisiera reutilizar este tipo de baño.

Con los ensayos de resistencias mecánicas ocurre lo contrario que en las características subjetivas. Tanto los ensayos A75T25 y A50T50 como el A25T75 son aptos en cuanto a resistencias de tracción, desgarró y elasticidad. Esto es debido a que se aprovecha parte de los productos, grasas y recurtientes, no agotados en los procesos, dando lugar a una mejora en las resistencias mecánicas de la piel.

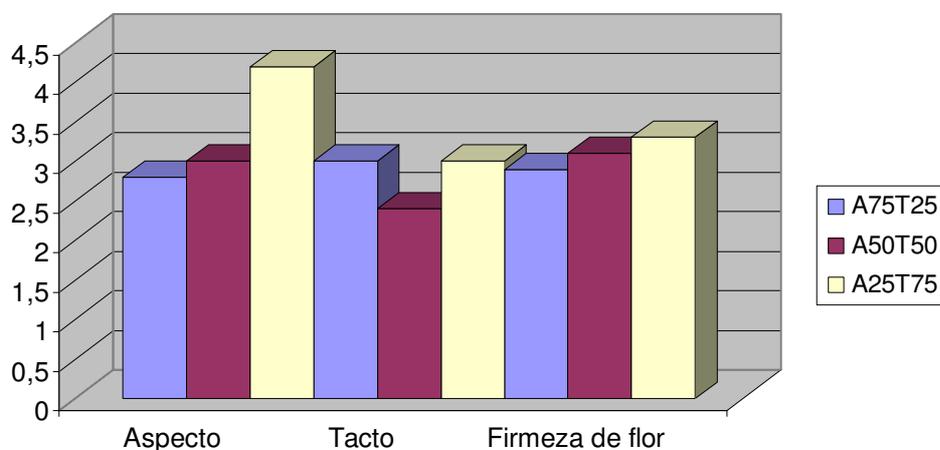


Figura 4.51. Características subjetivas de la piel obtenidas tras la reutilización de los baños de recurtición tintura y engrase

En la Figura 4.52., se puede comprobar que todos los valores obtenidos de tracción son aceptables puesto que superan 15N/mm^2 . Las mejores resistencias a la tracción fueron para el ensayo A75T25.

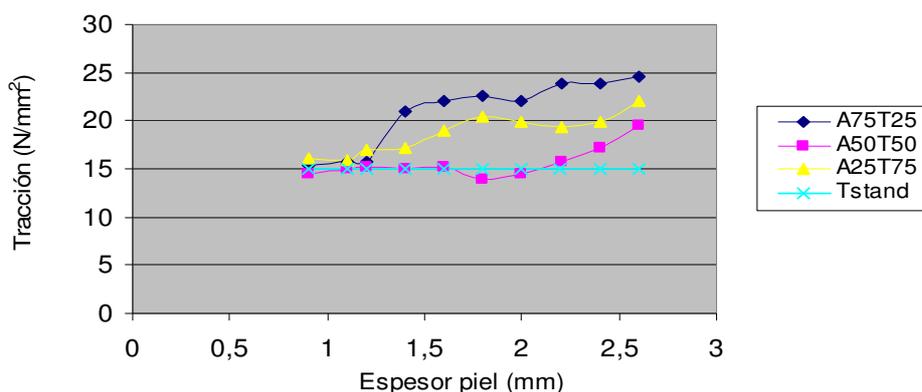


Figura 4.52. Ensayos de tracción con la reutilización de los baños de recurtición tintura y engrase

En la Figura 4.53., se puede observar que en los valores de desgarró, no existen grandes diferencias entre una experiencia y la otra. Se observa también que a espesores elevados las resistencias se asemejan.

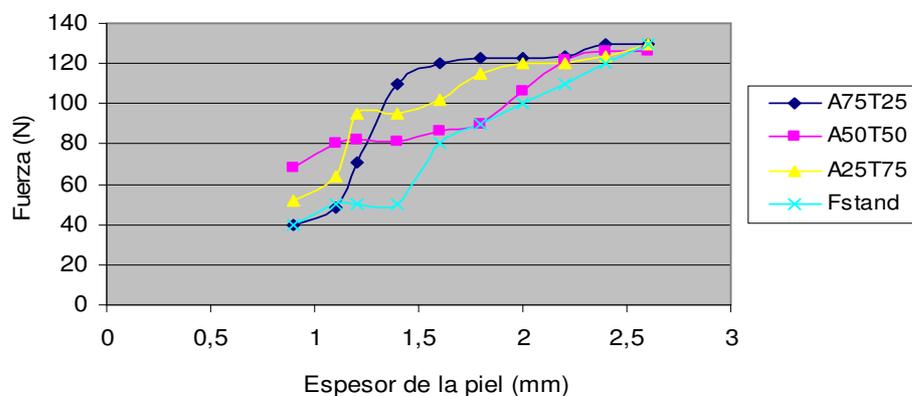


Figura 4.53. Ensayos de desgarró con la reutilización de los baños de recurtición tintura y engrase

En los ensayos de elasticidad (Figura 4.54.) se confirma lo comentado en los anteriores ensayos de resistencias. Todas las experiencias cumplen el mínimo de flecha (7.5 mm), con lo que todas las combinaciones ensayadas serían buenas desde el punto de vista de reutilización.

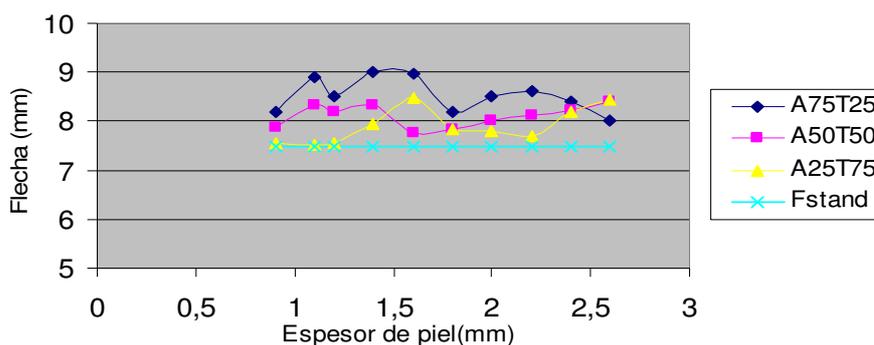


Figura 4.54. Ensayos de elasticidad con la reutilización de los baños de recurtición tintura y engrase

Se concluye pues, que reutilizando los baños de recurtición, tintura y engrase para un solo artículo y de color negro se obtendrían buenos valores de resistencias pero el cliente no aceptaría la piel debido a que no pasaría los parámetros subjetivos de calidad.

4.2.5. Comparación de la contaminación en las distintas fases del proceso de curtidos sin aplicar y aplicando la reutilización directa

Con el fin de verificar la reducción de la contaminación obtenida en cada una de las fases al aplicar la reutilización directa (ensayos A50P50, Pi9, A0C100), se ha considerado la producción anual de cada contaminante tal y como se ha mencionado en la Metodología (Apartado 3.2.2.5.). Se ha contabilizado la contaminación aportada por cada fase y se ha extendido al año considerando que en los procesos de píquiel y curtición se vierte, el agua reutilizada, a la planta depuradora dos veces al año. Los resultados comparando estos valores con los del agua residual sin reutilizaciones se muestran en la Figuras 4.55., 4.56., 4.57., 4.58., 4.59. y 4.60.

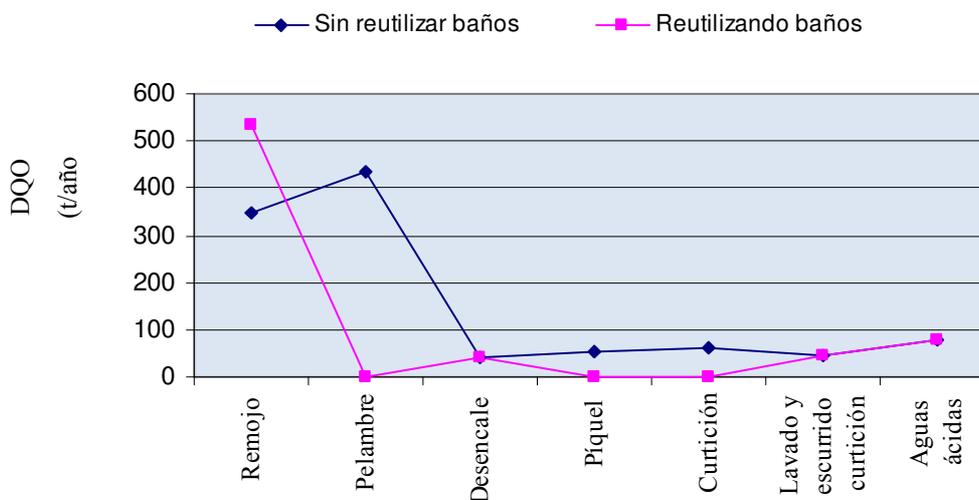


Figura 4.55. Cantidad de DQO en las fases del proceso de curtidos: sin reutilización de baño y con reutilización directa

Como se puede observar en la Figura 4.55., la fase que mayor reducción de DQO presenta tras la reutilización ha sido el pelambre con un rendimiento del 100%. Las fases de píquel y curtición presentaron un rendimiento también muy elevado (98.9%), debido a que son baños que se deben verter a la planta depuradora únicamente dos veces al año reduciendo así este parámetro de contaminación.

En la Figura 4.56., se muestra que la fase con mayor rendimiento de eliminación de sulfatos fueron el píquel y la curtición (99.1%), debido a la reutilización de estos baños y, por tanto, a la reducción de los sulfatos aportados por el ácido sulfúrico y el complejo de la sal de cromo (CrOHSO_4). Cabe destacar que el rendimiento de eliminación de sulfatos en el pelambre fue debido a la reutilización de este baño en el remojo y por tanto a la eliminación en esta fase de los sulfuros aportados, cuya forma oxidada da lugar a los sulfatos.

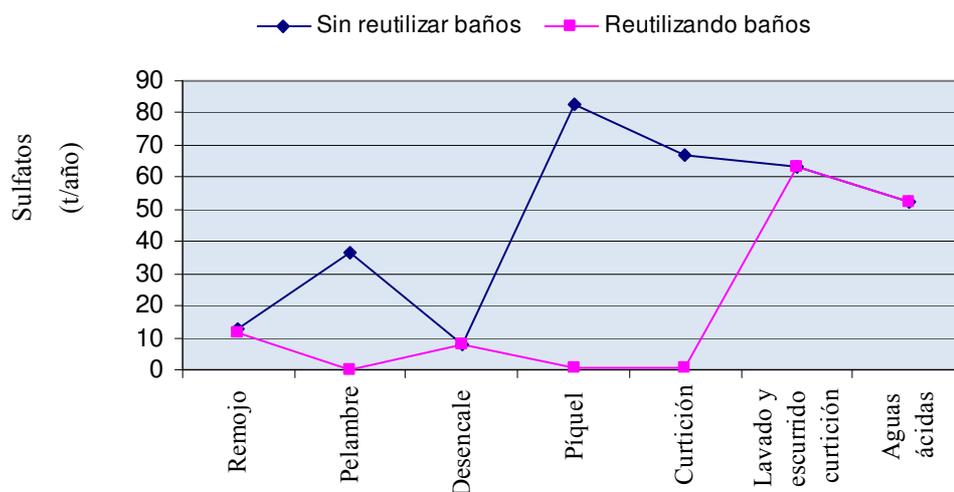


Figura 4.56. Cantidad de sulfatos en las fases del proceso de curtidos: sin reutilización de baño y con reutilización directa

Los rendimientos de eliminación de sólidos (Figuras 4.57., 4.58. y 4.59.), tanto sólidos totales como orgánicos e inorgánicos muestran obviamente una reducción de un 100% para el pelambre mientras que en los baños de píquel y curtición se obtuvieron unos rendimientos del 99%. Cabe destacar que los baños de remojo, presentan un aumento en la cantidad de sólidos, dado que en esta fase se reutiliza el agua residual procedente de los baños de pelambre.

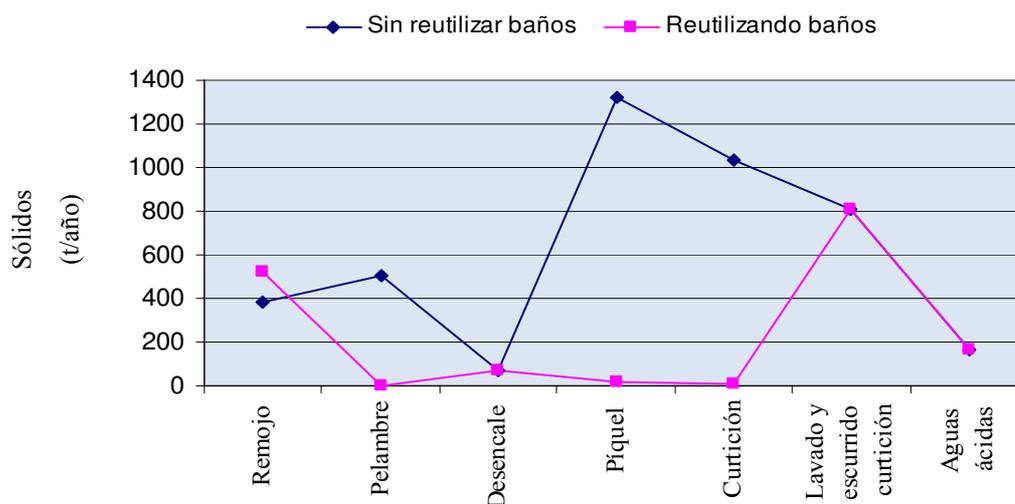


Figura 4.57. Cantidad de sólidos totales en las fases del proceso de curtidos: sin reutilización de baño y con reutilización directa

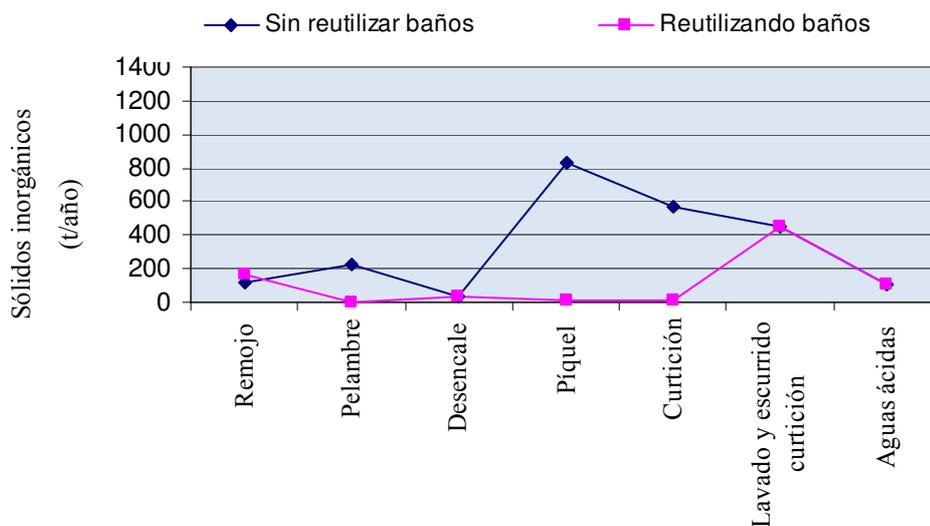


Figura 4.58. Cantidad de sólidos inorgánicos en las fases del proceso de curtidos: sin reutilización de baño y con reutilización directa

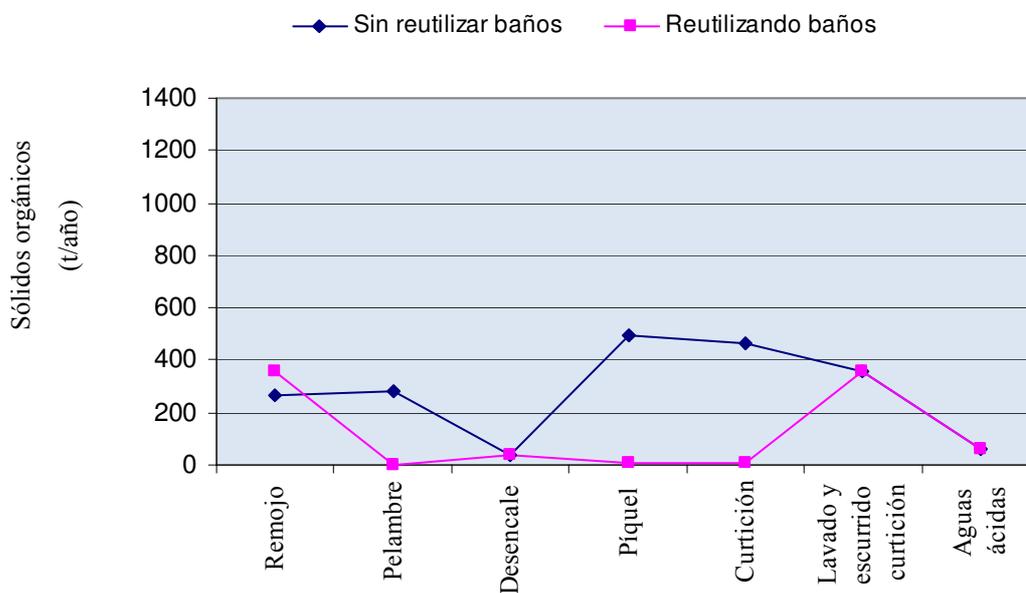


Figura 4.59. Cantidad de sólidos orgánicos en las fases del proceso de curtidos: sin reutilización de baño y con reutilización directa

El rendimiento de eliminación de cromo trivalente en la fase de curtición es de un 99.3%, es decir, aplicando esta técnica se consigue una reducción cercana al 100% del cromo, tal y como se puede comprobar en la Figura 4.60.

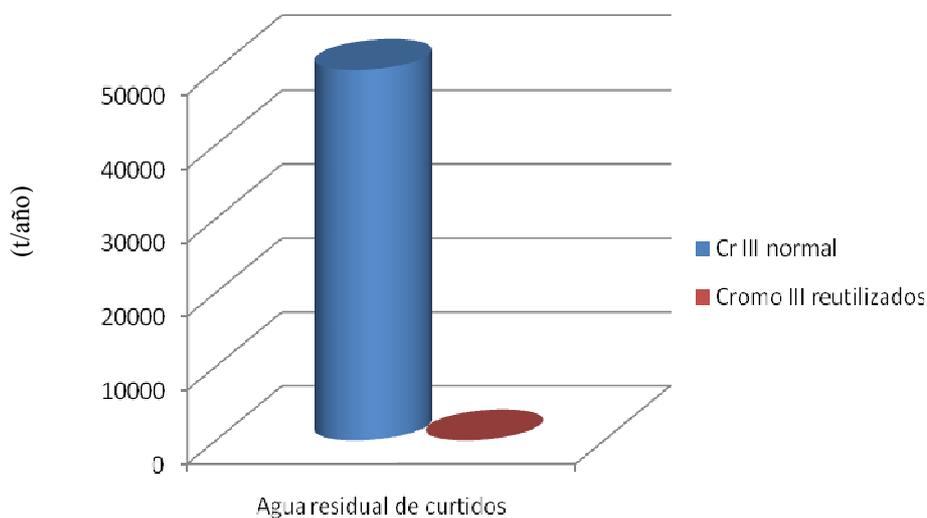


Figura 4.60 Cantidad de cromo III en el agua residual tras un proceso sin reutilización de baño y con reutilización directa

En las Figuras 4.61. y 4.62., se puede observar la disminución de la contaminación en el vertido final. Se muestra pues que la reducción de la DQO (Figura 4.61.) tras la aplicación de la reutilización llega hasta un 32.5%, mientras que la reducción de los sulfatos es superior llegando hasta un 55.9%. La reducción de sulfatos está justificada dado que se han reutilizado los baños residuales que mayor cantidad de sulfatos aportaban al agua residual (pelambre, píquel y curtición).

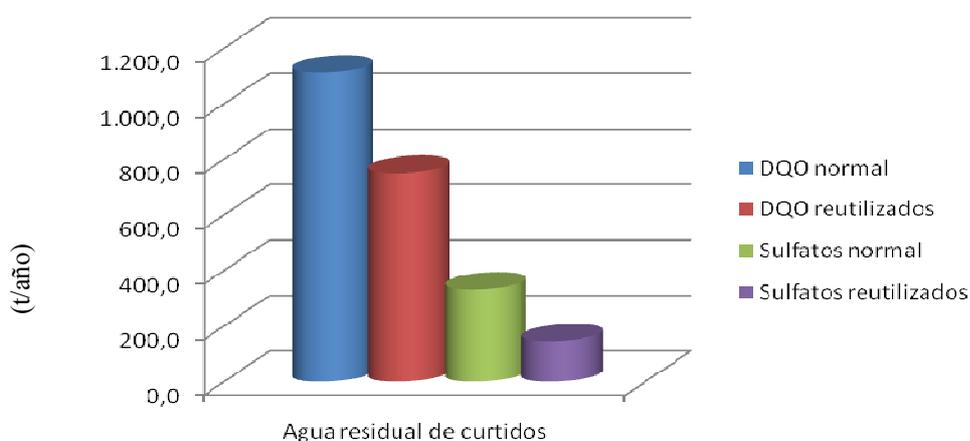


Figura 4.61. Cantidad de DQO y de sulfatos en el agua residual tras un proceso sin reutilización de baño y con reutilización directa

En la Figura 4.62., se puede observar cómo la concentración de sólidos totales alcanza una reducción del 61.5%, siendo los sólidos inorgánicos los que más descienden, 65.6%. Esto es debido sobre todo a la reducción de los sulfatos. Los sólidos orgánicos también se reducen pero en un valor inferior, y ésta reducción es debida a la disminución de la materia orgánica (DQO).

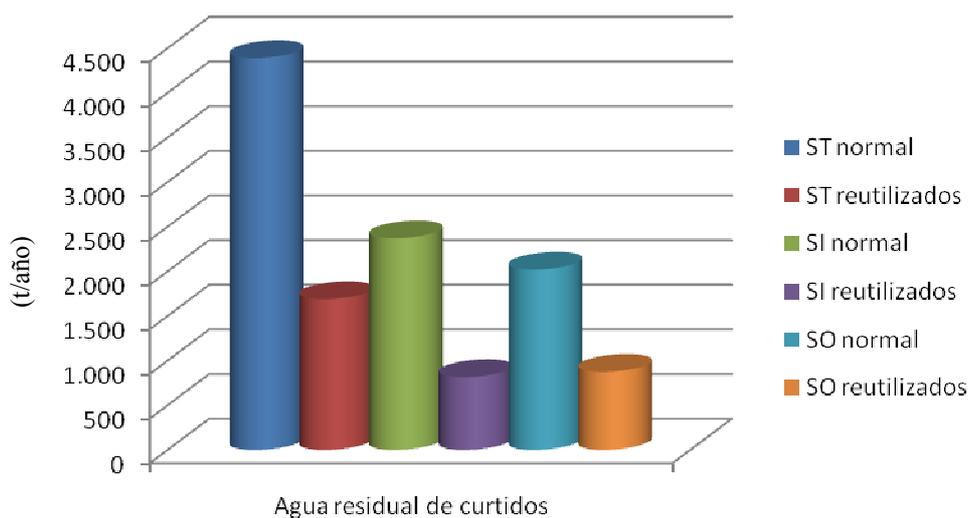


Figura 4.62. Cantidad de sólidos en el agua residual tras un proceso sin reutilización de baño y con reutilización directa

Una vez aplicadas todas las técnicas de reutilización se realizó un estudio de optimización del físico-químico de la depuradora de la empresa, con el fin de disminuir la DQO, los sulfatos en el vertido final y obtener además un fango más compacto.

4.3. OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DEL AGUA RESIDUAL DE CURTIDOS

Los ensayos realizados tuvieron como objeto optimizar el tratamiento físico-químico, que actualmente se aplica en la depuradora de la empresa. Estos ensayos se realizaron con los vertidos procedentes de las distintas fases del proceso de curtido de la empresa, donde se habían comenzado a aplicar a nivel industrial la reutilización de los baños de curtición y píquel, pero no la reutilización de agua residual de pelambre en el remojo. La caracterización del agua del tanque de homogenización se puede ver en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Caracterización del agua a tratar

pH	Conductividad (mS/cm)	DQO (mg/l)	SS (mg/l)	Cr III (mg/l)	Turbidez (NTU)
7.0-9.0	22000-24000	5500-7500	800-1000	50-10	75-110

4.3.1. Selección del coagulante y su concentración óptima

Se estudiaron cuatro coagulantes distintos: *Floral RZ* (RZ), *Floral 144* (F144), *Flocusol PA* (PA) y *Cloruro férrico* (CF). El rango de concentración estudiado para cada uno de los agentes coagulantes fue de entre 100 y 400 mg/l. La máxima concentración de coagulante establecida fue de 400 mg/l ya que un aumento de la misma podría provocar un aumento excesivo de la conductividad, y por otra parte, generaría un coste difícilmente asumible en una instalación industrial. La concentración de floculante fue constante (4 mg/l, valor recomendado por el proveedor), durante todo este ensayo, posteriormente se estudiará la influencia de la concentración de floculante.

En las Tablas 4.2., 4.3., 4.4. y 4.5., se presentan los resultados de los parámetros determinados en los respectivos sobrenadantes para cada dosis y tipo de coagulante ensayados

Tabla 4.2. Resultados de la aplicación del coagulante RZ y 4 mg/l de floculante

Parámetros	Ccoag (mg/l)	100	200	300	400
	Apariencia del sobrenadante	Color pardo	Amarilla	Amarilla	Amarilla
	Velocidad de sedimentación	Lenta	Menos lenta	Menos lenta	Rápida
	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	22900	22900	22900	22900
	Turbidez (NTU)	26.6	22.5	20.3	8.9
	pH	12	12	12	12
	V₃₀ (ml/l)	0	100	100	100
	DQO (mg/l)	5000	5000	4500	4500
	Cr⁺³ (mg/l)	3	3	3	3

Como se puede observar en la Tabla 4.2., con la dosis de 100 mg/l de RZ se consiguieron reducciones bajas de turbidez, y coloraciones muy oscuras. Además, no hay ni siquiera formación de pequeños agregados, habiendo reducido por tanto de forma mínima el potencial zeta. Sin embargo, para dosis de coagulante entre 200-400 mg/l sí que se observó un ligero descenso de color en los sobrenadantes. Como consecuencia, en la Figura 4.63., se puede ver una ligera disminución de la DQO y de la turbidez de la muestra.

La conductividad inicial de la muestra fue tan elevada, que el aumento de concentración de coagulante no modificó el valor de la misma. Se observó pues, que la concentración de DQO menor se obtuvo en las concentraciones de RZ de 300 a 400 mg/l, siendo ésta última concentración la que se obtuvo una sedimentación más rápida y por tanto una menor turbidez del sobrenadante. Como se puede comprobar en la Tabla 4.2., la concentración de cromo trivalente no se ve afectada con el aumento de concentración de coagulante.

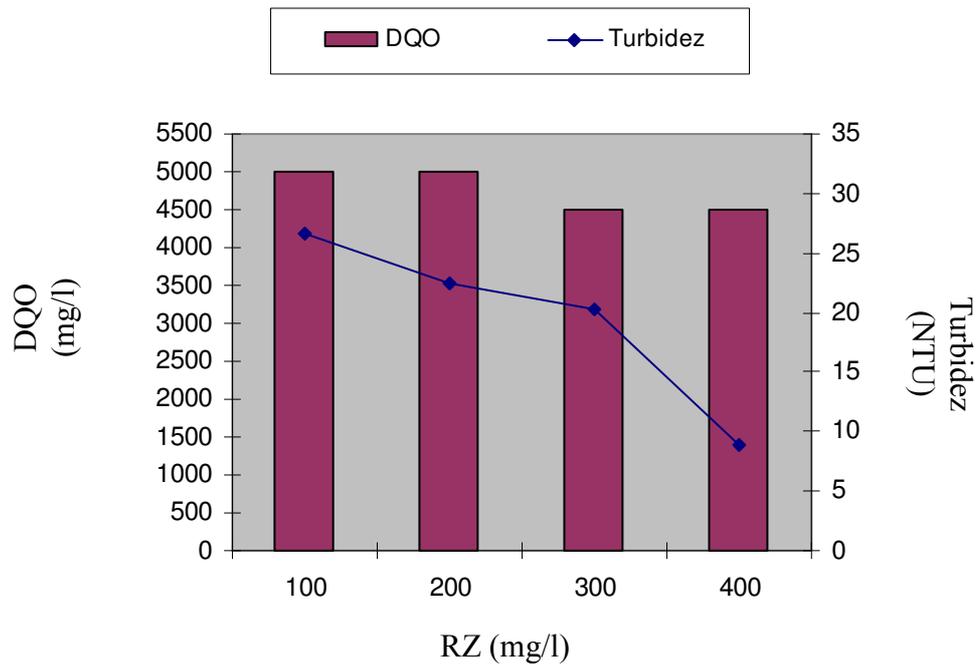


Figura 4.63. Influencia de la concentración del coagulante RZ sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante

En la Figura 4.64., se puede observar el aspecto del clarificado al finalizar el “jar-test”.

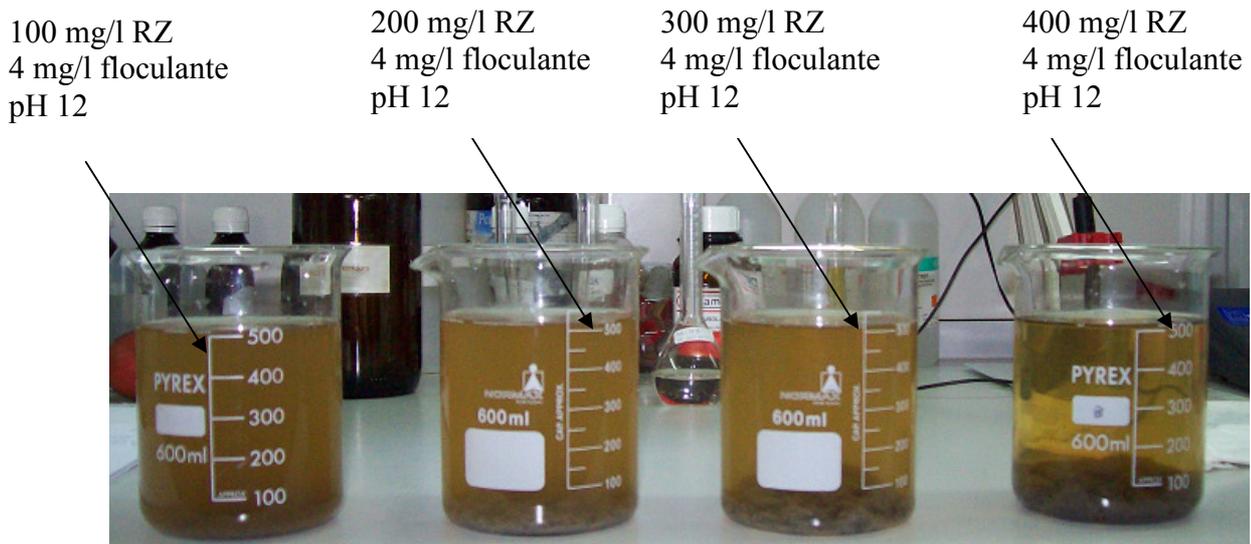


Figura 4.64. Influencia de la concentración del coagulante RZ sobre el aspecto/color del sobrenadante

Así pues, la concentración **óptima** para **RZ** fue de **400 mg/l**.

Los resultados obtenidos para el coagulante F144 (Tabla 4.3.) muestran que a medida que aumenta la concentración del coagulante, la apariencia del clarificado varía hacia colores más claros (negro a amarillo). Ello lleva también asociado una menor turbidez, aunque no se correlaciona en este caso con una disminución de la concentración de DQO en el clarificado tal y como se puede comprobar en la Figura 4.65.

Tabla 4.3. Resultados de la aplicación del coagulante F144 y 4 mg/l de floculante

Parámetros	Ccoag (mg/l)	100	200	300	400
	Apariencia del sobrenadante	Negra	Verde	Verde	Verde-amarilla
	Velocidad de sedimentación	Lenta	Menos lenta	Menos lenta	Rápida
	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	22000	22000	22000	22000
	Turbidez (NTU)	31.3	18.8	17.2	17.0
	pH	12	12	12	12
	V ₃₀ (ml/l)	10	90	100	100
	DQO (mg/l)	4500	4500	4500	4500
	Cr ⁺³ (mg/l)	3	3	3	3

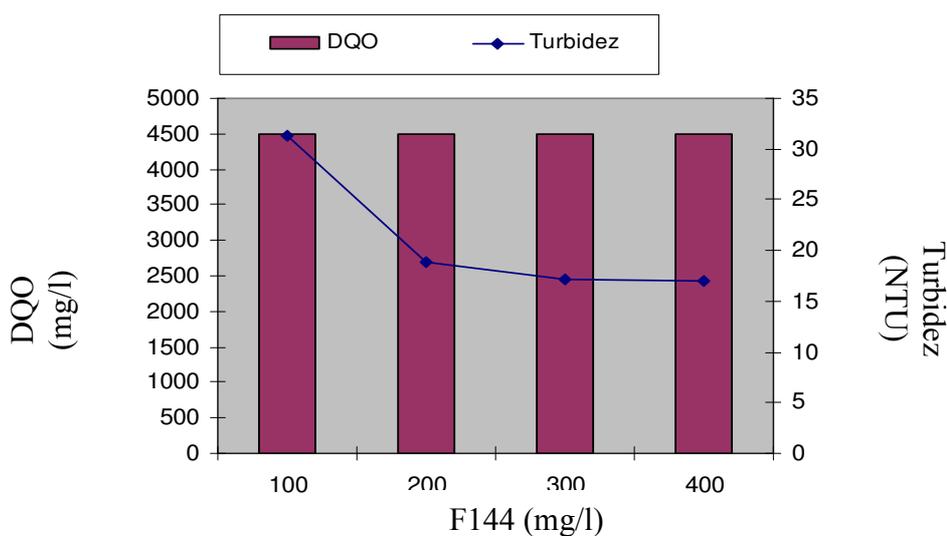


Figura 4.65. Influencia de la concentración del coagulante F144 sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante

Como se puede comprobar en la Tabla 4.3., la concentración de cromo trivalente no se ve afectada con el aumento de concentración de coagulante. Así pues, la concentración **óptima** para **F144** fue de **200 mg/l**.

Con respecto a los resultados del coagulante PA (Tabla 4.4.), se puede observar que al aumentar su concentración de 100 a 200 mg/l, el color del clarificado varió y se mantuvo hasta la concentración de 400 mg/l. En cambio, se muestra en la Figura 4.66., que la DQO del clarificado no siempre decreció al aumentar la concentración de coagulante, sino que disminuyó con 200 mg/l, aumentó de nuevo con 300 mg/l y volvió a bajar con 400 mg/l. Esta variación fue tan pequeña, al igual que ocurrió con el cromo trivalente y la turbidez, que demostró que las concentraciones de 200, 300 y 400 mg/l de PA, serían igualmente adecuadas para realizar el físico-químico. En base a la reducción de costes se optó por escoger la concentración menor, es decir la de 200 mg/l.

Tabla 4.4. Resultados de la aplicación del coagulante PA y 4 mg/l de floculante

Parámetros	Ccoag (mg/l)	100	200	300	400
	Apariencia del sobrenadante	Pardo-Transparente	Amarillo Transparente	Amarilla Transparente	Amarilla Transparente
	Velocidad de sedimentación	Lenta	Menos lenta	Menos lenta	Rápida
	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	22500	22500	22500	22500
	Turbidez (NTU)	5.5	3.1	3.9	1.5
	pH	11.2	11.2	11.2	11.2
	V₃₀ (ml/l)	10	50	90	100
	DQO (mg/l)	4500	4000	4250	4000
	Cr⁺³ (mg/l)	3	3	3	3

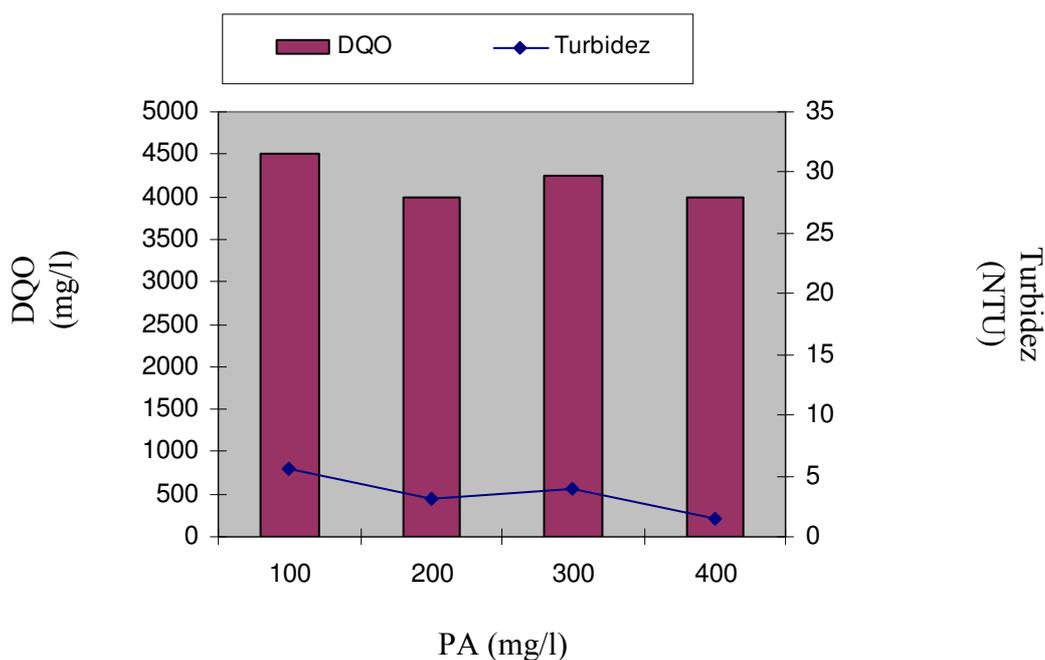


Figura 4.66. Influencia de la concentración del coagulante PA sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante

Así pues, la concentración **óptima** para **PA** obtenida fue **200 mg/l**.

En la Tabla 4.5., se puede comprobar el comportamiento del cloruro férrico como coagulante en el agua de curtidos. En ella se comprueba, que si el agua contiene restos de algún compuesto que contiene sulfuro, éste, al reaccionar con el ión hierro III, da lugar a sulfuro de hierro de color negro de ahí el color del clarificado. Se puede observar en la Figura 4.67., que la disminución de la DQO a medida que aumenta la concentración de CF, no es significativa, al igual que ocurre con el resto de parámetros. Cabe destacar el aumento de turbidez a medida que aumenta la concentración de coagulante. De esta forma, la concentración **óptima** para el **CF** fue **100 mg/l**, pues ofrecía la mejor relación calidad de clarificado-coste.

Tabla 4.5. Resultados de la aplicación del coagulante CF y 4mg/l de floculante

Parámetros	Ccoag (mg/l)	100	200	300	400
	Apariencia del sobrenadante	Negra	Negra amarilla	Negra amarilla	Negra amarilla
	Velocidad de sedimentación	Menos lenta	Rápida	Rápida	Más rápida
	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	23000	23000	23000	23000
	Turbidez (NTU)	17.8	37.1	54.5	51.1
	pH	12	12	12	12
	V ₃₀ (ml/l)	250	275	275	300
	DQO (mg/l)	4250	4000	4000	4000
	Cr ⁺³ (mg/l)	3	3	3	3

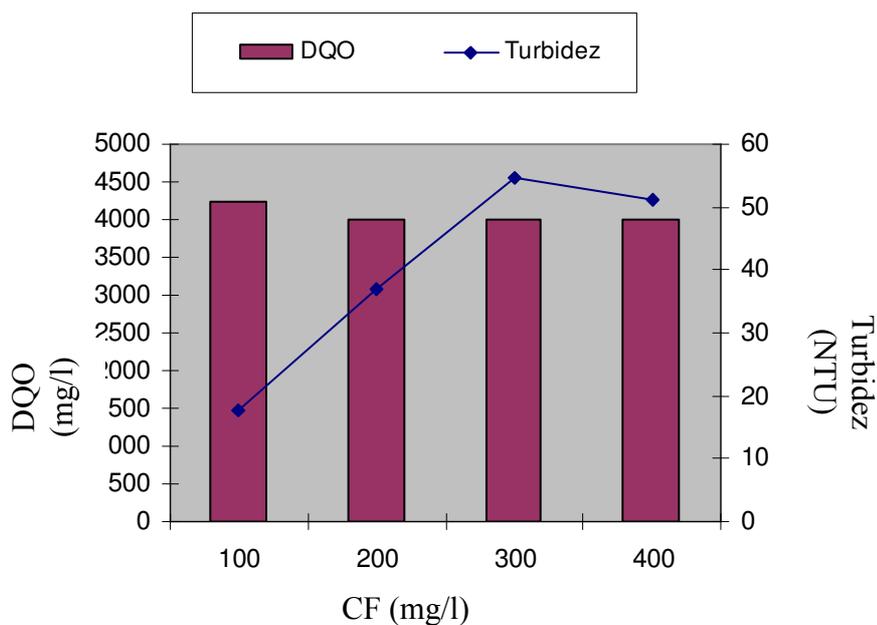


Figura 4.67. Influencia de la concentración del coagulante CF sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante

Finalmente, en la Tabla 4.6., se muestra la concentración óptima para cada coagulante ensayado.

Tabla 4.6. Concentración de coagulante óptima.

Coagulante	Concentración óptima (mg/l)
RZ (Diciandiamida formaldehído 53%)	400
F144 (Diciandiamida formaldehído 42% bajo amoniaco)	200
PA (Policloruro de aluminio 18%)	200
CF (Cloruro férrico 40%)	100

4.3.2. Selección del pH de adición óptimo

Una vez fijadas las concentraciones óptimas para cada uno de los coagulantes (Tabla 4.6.), se estudia la variación del pH de adición. El rango de pH ensayado fue de pH 6 a pH 9 (rango aconsejable por los fabricantes de los coagulantes), con el fin de encontrar el óptimo de adición.

En la Tabla 4.7., se puede observar el efecto de la variación de pH a una concentración fija de 400 mg/l de coagulante RZ y 4 mg/l de floculante. Los resultados muestran que la velocidad de sedimentación fue mucho más rápida a pH 9 que a pH 6. Además, ésta aumentó a medida que aumentaba el pH. Por su parte, la concentración de cromo trivalente en el clarificado, disminuyó a medida que aumentaba el pH. En la Figura 4.68., se puede comprobar que la DQO no se vio afectada por la variación de pH. Por el contrario, la turbidez bajó hasta valores menores de 10 NTU a pH 9. Así pues, el **pH óptimo** de adición para la concentración de **400 mg/l de RZ** es **pH 9**.

**Tabla 4.7. Efecto del pH de adición sobre el coagulante RZ
(400 mg/l RZ y 4 mg/l de floculante)**

Parámetros	Ccoag (mg/l)	400	400	400	400
	Apariencia del sobrenadante	Verde	Verde	Verde	Verde
	Velocidad de sedimentación	Lenta	Menos lenta	Menos lenta	Rápida
	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	23600	23600	23600	23600
	Turbidez (NTU)	35.4	26.8	27.6	8.1
	pH adición	6	7	8	9
	V₃₀ (ml/l)	100	10	250	230
	DQO (mg/l)	4000	4000	4000	4000
	Cr⁺³ (mg/l)	5	5	4	2

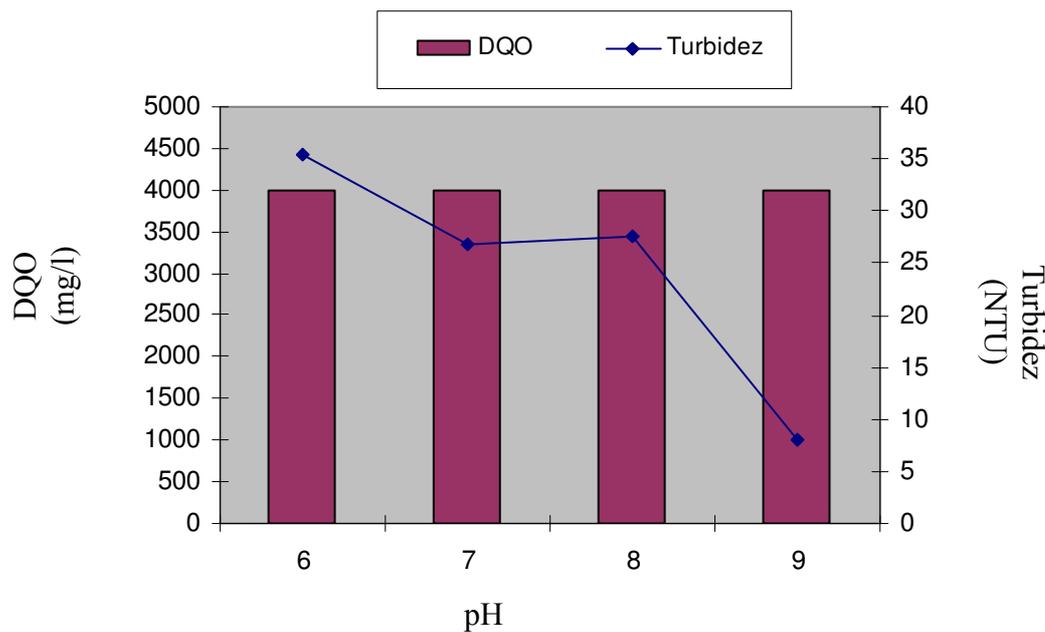


Figura 4.68. Influencia del pH de adición sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (400 mg/l RZ y 4 mg/l Floculante)

En la Tabla 4.8., se puede observar cómo afecta el aumento del pH fijando una concentración de 200 mg/l de F144 y 4 mg/l de floculante. La apariencia del clarificado varió, pasando de un color verde a pardo más claro. Al aumentar el pH, la V₃₀ disminuyó considerablemente observándose un aumento considerable en la compactación del fango. Esta disminución de la V₃₀ no afectó a la concentración de

DQO tal y como se puede observar en la Figura 4.69. Se puede comprobar que a medida que aumentaba el pH la concentración de cromo trivalente disminuía hasta alcanzar un valor de 2 mg/l. Además, la turbidez disminuye considerablemente a pH 9, llegando a valores de 15.9 NTU.

**Tabla 4.8. Efecto del pH de adición sobre el coagulante F144
(200 mg/l F144 y 4 mg/l de floculante)**

Parámetros	Ccoag (mg/l)	200	200	200	200
	Apariencia del sobrenadante	Verde	Verde	Pardo	Pardo
	Velocidad de sedimentación	Menos lenta	Rápida	Rápida	Más rápida
	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	23600	23600	23600	23600
	Turbidez (NTU)	41.2	37.9	27.8	15.6
	pH adición	6	7	8	9
	V₃₀ (ml/l)	200	150	30	10
	DQO (mg/l)	4500	4500	4500	4500
	Cr⁺³ (mg/l)	5	5	4	2

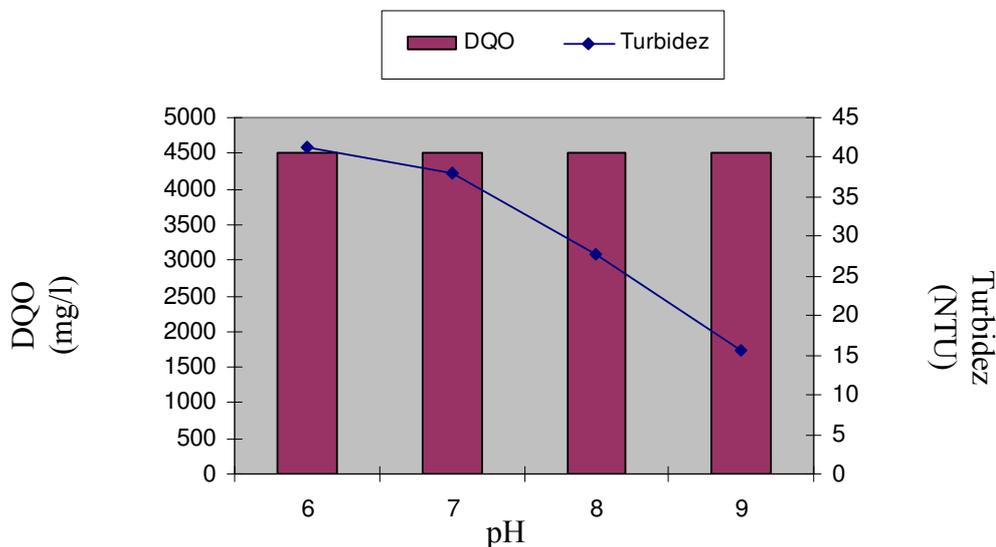


Figura 4.69. Influencia del pH de adición sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (200 mg/l F144 y 4 mg/l Floculante)

Así pues, el **pH óptimo** de adición para una concentración de **200mg/l de F144** fue **pH 9**.

En la Tabla 4.9., se pueden observar los resultados de variación de pH con una concentración fija de 200 mg/l de PA y 4 mg/l de floculante. En ella se muestra que a medida que aumentaba el pH la velocidad de sedimentación fue mucho mayor, al igual que la apariencia y por ende la turbidez, disminuyendo ésta hasta valores de 0.8, tal y como se puede ver en la Figura 4.70. Como en los casos anteriores no se produjo diferencia alguna en las medidas de DQO. La concentración de cromo trivalente resultó ser la misma que las obtenidas con los coagulantes RZ y F144 si se comparan los valores medidos a idéntica concentración de coagulante. Ello es debido a que la principal influencia sobre la concentración de cromo es el pH.

**Tabla 4.9. Efecto del pH de adición sobre el coagulante PA
(200 mg/l PA y 4 mg/l de floculante)**

Parámetros	Ccoag (mg/l)	200	200	200	200
	Apariencia del sobrenadante	Pardo	Amarillo	Amarillo	Transparente
	Velocidad de sedimentación	Menos lenta	Rápida	Rápida	Más rápida
	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	23600	23600	23600	23600
	Turbidez (NTU)	9.8	7.6	6.6	0.8
	pH adición	6	7	8	9
	V₃₀ (ml/l)	260	250	120	100
	DQO (mg/l)	4250	4000	4000	4000
	Cr⁺³ (mg/l)	5	4	3	2

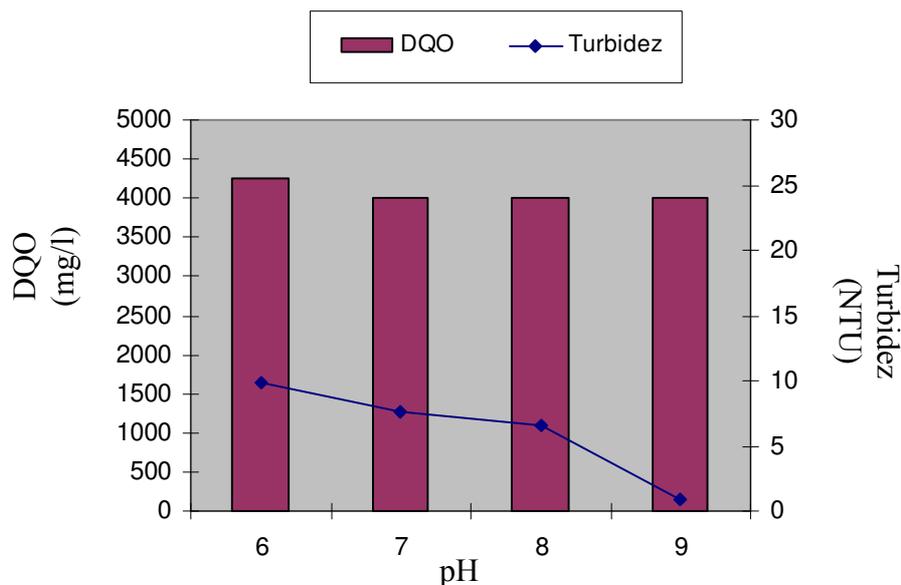


Figura 4.70. Influencia del pH de adición sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (200 mg/l PA y 4 mg/l Floculante)

Así pues, el pH óptimo de adición para la concentración de **200 mg/l de PA** fue **pH 9**.

En la Tabla 4.10., se pueden observar los resultados que se obtuvieron al variar el pH de adición y manteniendo constante la concentración del coagulante a 100 mg/l de CF y 4 mg/l del floculante. En ella se puede observar que ocurre lo mismo que al variar la concentración de coagulante en lo que se refiere a la apariencia del clarificado, todos adquieren un color negro debido a la reacción del hierro con los restos de sulfuros presentes en las aguas residuales.

La V_{30} , se incrementaba a medida que aumentaba el pH y al mismo tiempo la turbidez disminuía tal y como se muestra en la Figura 4.71. Esto es debido a que se produjo una sedimentación más rápida a pH 9, llegando a obtener valores de turbidez de 18.6 NTU. La DQO como pasa en los anteriores ensayos permanece más o menos constante sobre 4000 mg/l. Los resultados de los análisis de cromo trivalente fueron idénticos a los obtenidos con otros coagulantes por las razones comentadas anteriormente.

**Tabla 4.10. Efecto del pH de adición sobre el coagulante CF
(100 mg/l CF y 4 mg/l de floculante)**

Parámetros	Ccoag (mg/l)	100	100	100	100
	Apariencia del sobrenadante	Negro	Negro	Negro	Negro
	Velocidad de sedimentación	Menos lenta	Rápida	Rápida	Más rápida
	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	23400	23400	23400	23400
	Turbidez (NTU)	43.5	40.3	34.7	18.6
	pH adición	6	7	8	9
	V₃₀ (ml/l)	150	190	210	200
	DQO (mg/l)	4000	4000	4000	4000
	Cr⁺³ (mg/l)	5	4	3	2

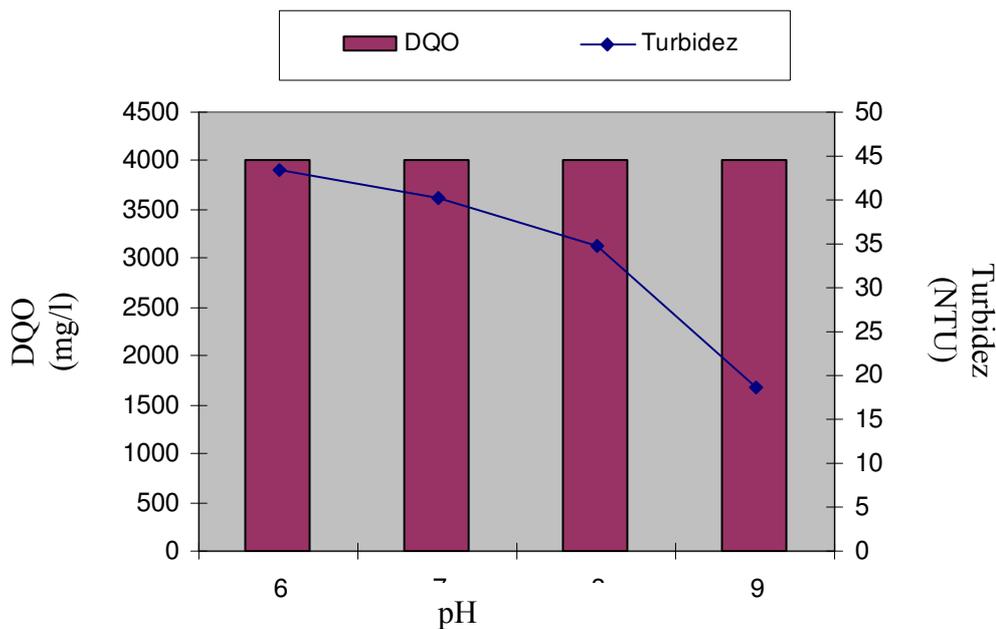


Figura 4.71. Influencia del pH de adición sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (100 mg/l CF y 4 mg/l Floculante)

Así pues, el **pH óptimo** de adición para la concentración de **100mg/l de CF** fue **pH 9**.

En la Tabla 4.11., se muestran las concentraciones óptimas de cada coagulante, así como sus pH óptimos de adición manteniendo una concentración fija de floculante de 4 mg/l.

Tabla 4.11. Concentración de coagulante óptimo y pH de adición

Coagulante	Concentración óptima (mg/l)	pH
RZ (Diciandiamida formaldehído 53%)	400	9
F144(Diciandiamida formaldehído 42% bajo amoniaco)	200	9
PA(Policloruro de aluminio 18%)	200	9
CF(cloruro férrico)	100	9

4.3.3. Selección de la concentración óptima de floculante

En la Tabla 4.12., se pueden ver los resultados obtenidos tras la variación de la concentración de floculante, manteniendo constante la concentración de coagulante RZ a 400 mg/l y el pH a 9. En ella se puede observar, al igual que en la Figura 4.72., que la variación que se produce al modificar la concentración de floculante es muy pequeña y casi no se ve afectada la muestra de agua residual tratada. Todo esto lleva a considerar que la concentración óptima de floculante fue la mínima ensayada (4 mg/l).

**Tabla 4.12. Efecto de la concentración de floculante sobre el coagulante RZ
(400 mg/l RZ y pH 9)**

Parámetros	Cpoli (mg/l)	4	8	12	16
	Apariencia del sobrenadante	Pardo amarillo claro	Pardo amarillo Claro	Pardo amarillo claro	Pardo amarillo claro
	Velocidad de sedimentación	Rápida	Rápida	Rápida	Rápida
	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	23200	23200	23200	23200
	Turbidez (NTU)	7.5	8.4	7.6	8.9
	V ₃₀ (ml/l)	210	220	210	210
	DQO (mg/l)	4000	4000	4000	4000
	Cr ⁺³ (mg/l)	2	2	2	2

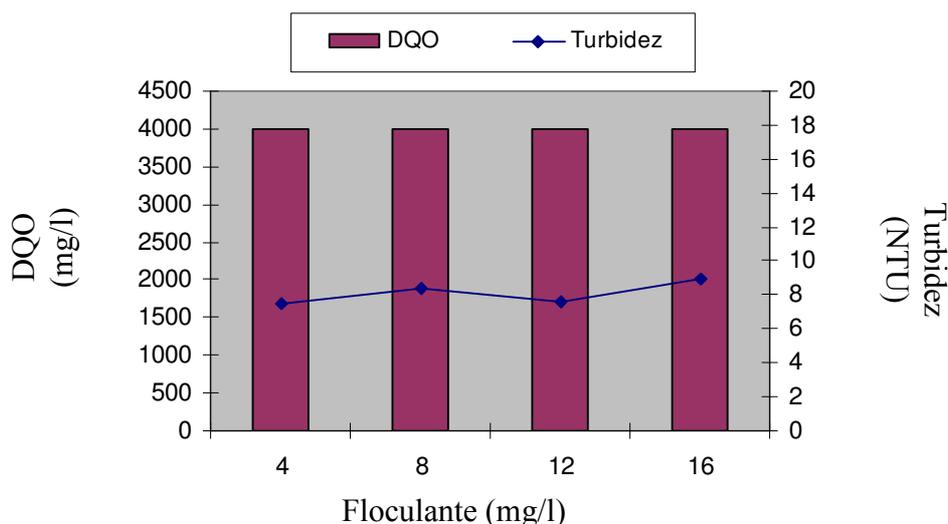


Figura 4.72. Influencia de la concentración de floculante sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (400 mg/l RZ y pH 9)

En la Tabla 4.13., se pueden ver los resultados obtenidos tras la variación de la concentración de floculante, manteniendo constante la concentración de F144 a 200 mg/l y pH 9. En ella se puede observar, al igual que en la Figura 4.73., que la variación que se produce al modificar la concentración de floculante es muy pequeña y casi no se ve afectada la muestra de agua residual tratada. Todo esto lleva a considerar que la concentración óptima de floculante fue 4 mg/l.

Tabla 4.13. Efecto de la concentración de floculante sobre el coagulante F144 (200 mg/l F144 y pH 9)

Parámetros	Cpoli (mg/l)	4	8	12	16
	Apariencia del sobrenadante	Pardo verdoso	Pardo verdoso	Pardo Verdoso	Pardo verdoso
	Velocidad de sedimentación	Rápida	Rápida	Rápida	Rápida
	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	23400	23400	23400	23400
	Turbidez (NTU)	16.1	18.7	15.7	14.3
	V_{30} (ml/l)	110	110	110	110
	DQO (mg/l)	4500	4500	4500	4500
	Cr^{+3} (mg/l)	2	2	2	2

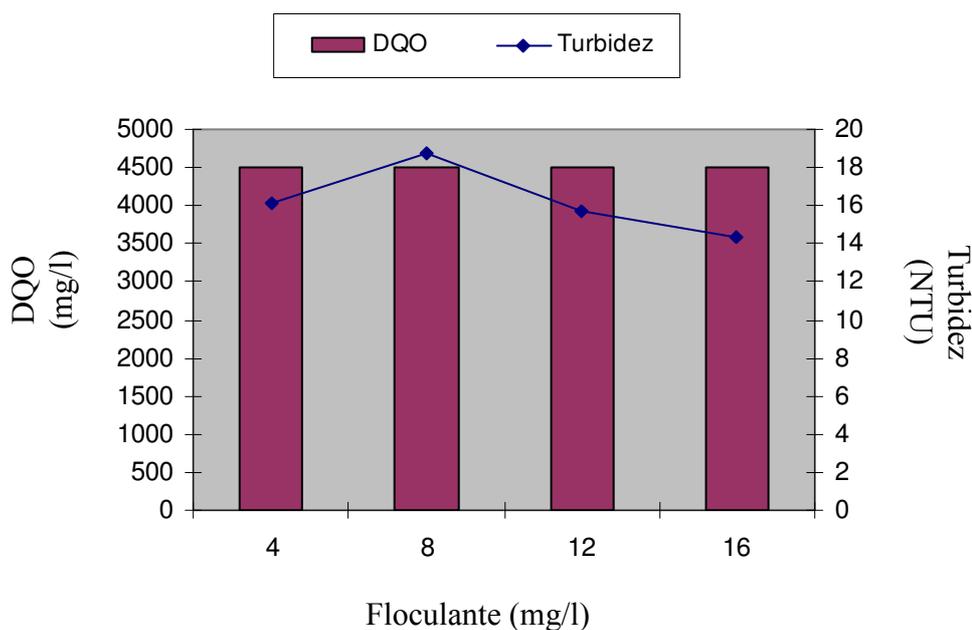


Figura 4.73. Influencia de la concentración de floculante sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (200 mg/l F144 y pH 9)

En la Tabla 4.14., se pueden ver los resultados obtenidos tras la variación de la concentración de floculante, manteniendo constante la concentración de PA a 200 mg/l y el pH a 9. En ella se puede observar, al igual que en la Figura 4.74., que la variación que se produce al modificar la concentración de floculante es muy pequeña y casi no se ve afectada la muestra de agua residual tratada. Cabe destacar la baja turbidez que se obtuvo para todas las concentraciones de floculante. Todo esto lleva a considerar que la concentración óptima de floculante fue 4 mg/l.

**Tabla 4.14. Efecto de la concentración de floculante sobre el coagulante PA
(200 mg/l PA y pH 9)**

Parámetros	Cpoli (mg/l)	4	8	12	16
	Apariencia del sobrenadante	Transparente amarillo	Transparente amarillo	Transparente amarillo	Transparente amarillo
	Velocidad de sedimentación	Rápida	Rápida	Rápida	Rápida
	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	23200	23200	23200	23200
	Turbidez (NTU)	0.8	1.0	0.8	0.8
	V₃₀ (ml/l)	150	150	150	150
	DQO (mg/l)	4000	4000	4000	4000
	Cr⁺³ (mg/l)	2	2	2	2

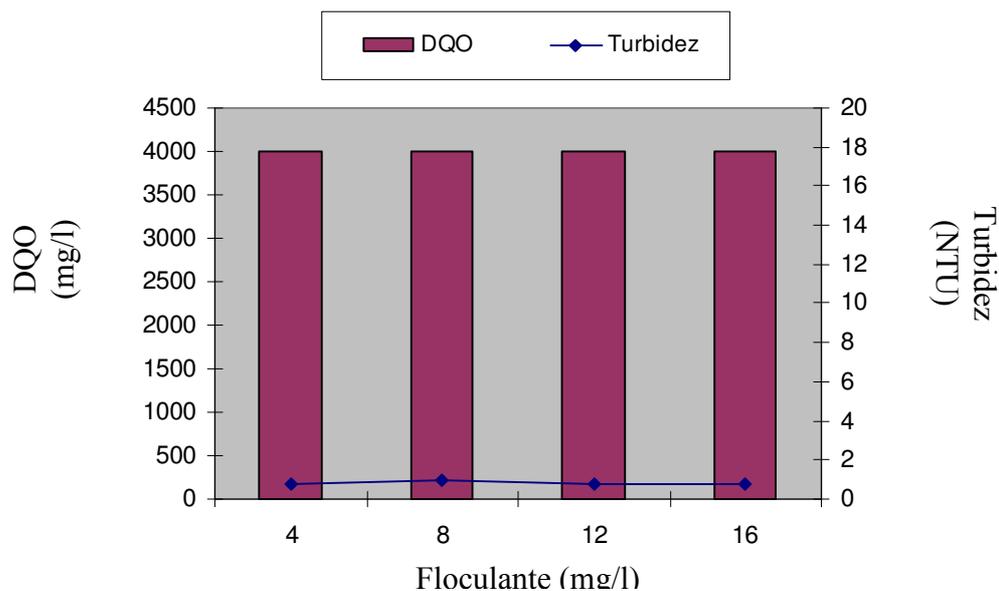


Figura 4.74. Influencia de la concentración de floculante sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (200 mg/l PA y pH 9)

En la Figura 4.75., se puede observar el aspecto del sobrenadante tras la aplicación de las condiciones marcadas en la Tabla 4.13. En ella se aprecia la transparencia de las muestras, así como la ausencia de flocúlos en suspensión.



Figura 4.75. Apariencia del sobrenadante para el ensayo: 200 mg/l PA, pH 9 y concentración de floculante variable

En la Tabla 4.15., se recogen los resultados obtenidos tras la variación de la concentración de floculante, manteniendo constante la concentración de CF a 100 mg/l y pH 9. En ella se puede observar, al igual que en la Figura 4.76, que la variación que se produce al cambiar la concentración de floculante es muy pequeña y casi no se ve afectada la muestra de agua residual tratada. Todo esto lleva a considerar que la concentración óptima de floculante es de 4 mg/l para una concentración de 100 mg/l de CF y un pH de 9, al igual que ocurría con los ensayos previos realizados. En la Figura 4.77., se puede observar la transparencia del clarificado.

**Tabla 4.15. Efecto de la concentración de floculante sobre el coagulante CF
(100 mg/l CF y pH 9)**

Parámetros	Floculante (mg/l)	4	8	12	16
	Apariencia del sobrenadante	Transparente Negro	Negro	Negro	Negro
	Velocidad de sedimentación	Rápida	Rápida	Rápida	Rápida
	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	23600	23600	23600	23600
	Turbidez (NTU)	17.4	18.8	18.5	17.3
	V_{30} (ml/l)	150	150	150	150
	DQO (mg/l)	4000	4000	4000	4000
	Cr^{+3} (mg/l)	2	2	2	2

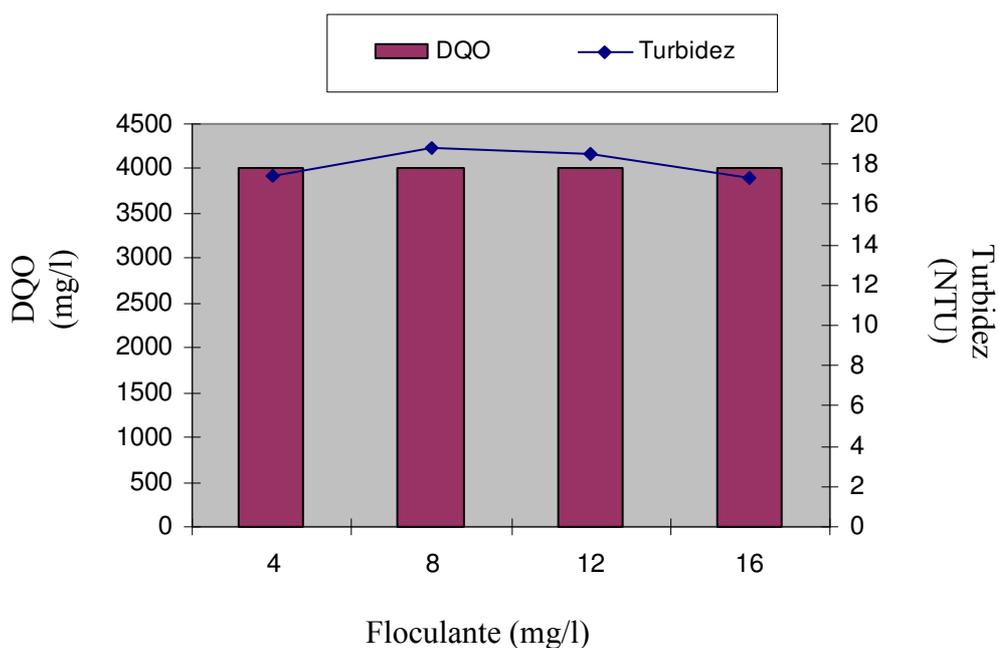


Figura 4.76. Influencia de la concentración de floculante sobre la DQO y la turbidez del sobrenadante (100 mg/l CF y pH 9)



Figura 4.77. Apariencia del sobrenadante para el ensayo: 100 mg/l CF, pH 9 y concentración de floculante variable

A modo de resumen se muestra la Tabla 4.16., en la cual se pueden observar las concentraciones óptimas de los diferentes coagulantes y floculantes, así como los pH de adición óptimos.

Tabla 4.16. Concentraciones óptimas y pH óptimos de los diferentes coagulantes y floculante

Coagulante	Concentración óptima (mg/l)	Concentración de floculante (mg/l)	pH de adición
RZ (Diciandiamida formaldehído 53%)	400	4	9
F144 (Diciandiamida formaldehído 42%)	200	4	9
PA (Policloruro de Aluminio 18%)	200	4	9
CF (Cloruro férrico 40%)	100	4	9

Por consiguiente, un aumento de la concentración de polielectrolito no supuso mejora alguna en los rendimientos de depuración alcanzados.

Una vez seleccionadas las concentraciones y pH óptimos de ensayo, se evaluó qué coagulante era el que mayor rendimiento de depuración tenía. Para ello, se tomaron los valores obtenidos de cada uno de ellos y se compararon tal y como se puede ver en la Tabla 4.17. En ella se observa que los valores de DQO, Cr^{+3} y la velocidad observada de sedimentación son idénticos para 3 de los 4 coagulantes: RZ, PA y CF, sin embargo, con el coagulante F144 se obtiene una DQO mayor en el sobrenadante, quedando descartada.

Entre RZ, PA y CF se descarta el coagulante RZ pues genera mayor volumen de fangos (V_{30} mayor). Aragonés-Beltrán et al. [64], enumeran los factores a tener en cuenta en la elección del coagulante, figurando además de los citados el coste económico. En el presente caso se decide anteponer el coste (el CF es significativamente más barato que el PA) a la mayor reducción de turbidez, sobre todo pensando en que un posterior tratamiento biológico hará variar los valores de este parámetro.

Tabla 4.17. Análisis obtenido tras la aplicación de concentraciones óptimas y pH óptimos de los diferentes coagulantes y floculante

	Coagulante (mg/l)	RZ	F144	PA	CF
Parámetros	Ccoag del sobrenadante	Pardo amarillo claro	Pardo verdoso	Transparente amarillo	Transparente negro
	Velocidad de sedimentación	Rápida	Rápida	Rápida	Rápida
	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	23200	23400	23200	23600
	Turbidez (NTU)	7.54	16.08	0.82	17.4
	V_{30} (ml/l)	210	110	150	150
	Cpoli (mg/l)	4	4	4	4
	DQO (mg/l)	4000	4500	4000	4000
	Cr^{+3} (mg/l)	2	2	2	2

De esta forma y siguiendo los razonamientos anteriormente mencionados se decidió optimizar el tratamiento físico-químico de la depuradora con las siguientes condiciones: **100 mg/l de Cloruro férrico, pH de adición 9 y 4 mg/l de floculante.**

4.3.4. Aplicación del tratamiento físico-químico optimizado a nivel industrial

Los resultados obtenidos a nivel industrial del tratamiento físico-químico optimizado se muestran en las Figuras 4.78. y 4.79. En la Figura 4.78, se puede comprobar que se logra una **reducción** de la **DQO** de **44.2 %**. Ésta reducción es debida a la precipitación de la proteína que contiene el agua residual, la cual confiere al fango de la depuradora un alto contenido orgánico, alcanzando valores de DQO entre **3200-3500 mg/l** (tras reutilización de baños residuales de piqué y curtición y optimización del tratamiento físico-químico). Por el contrario, la cantidad de **sulfatos** tras el tratamiento físico-químico no se ve afectada, alcanzándose valores tras la aplicación del físico-químico de **2500 mg/l**.

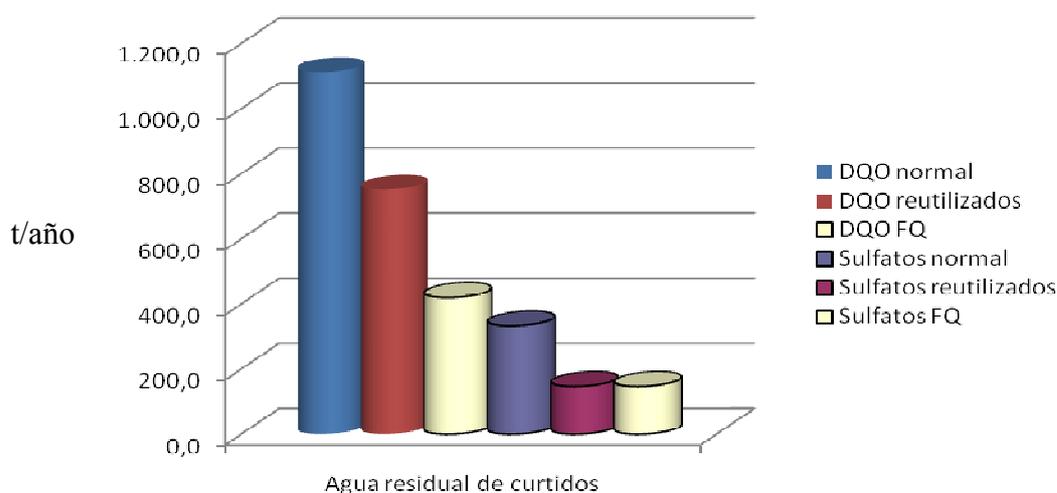


Figura 4.78. Toneladas al año de DQO y sulfatos en el agua residual, aplicando la reutilización de baños y el tratamiento físico-químico

En la Figura 4.79., se puede observar que la reducción de **chromo trivalente** tras la precipitación producida al mezclar las aguas residuales ácidas y alcalinas, y tras la aplicación de la depuración físico-química, es prácticamente total llegando a alcanzar una reducción del **99%** y concentraciones de vertido de **2 mg/l**. Por otra parte, la reducción de sólidos totales es un poco menor causada principalmente por las sales

disueltas que contiene el clarificado. Se alcanzan valores de un **28.5%** para los **sólidos totales**.

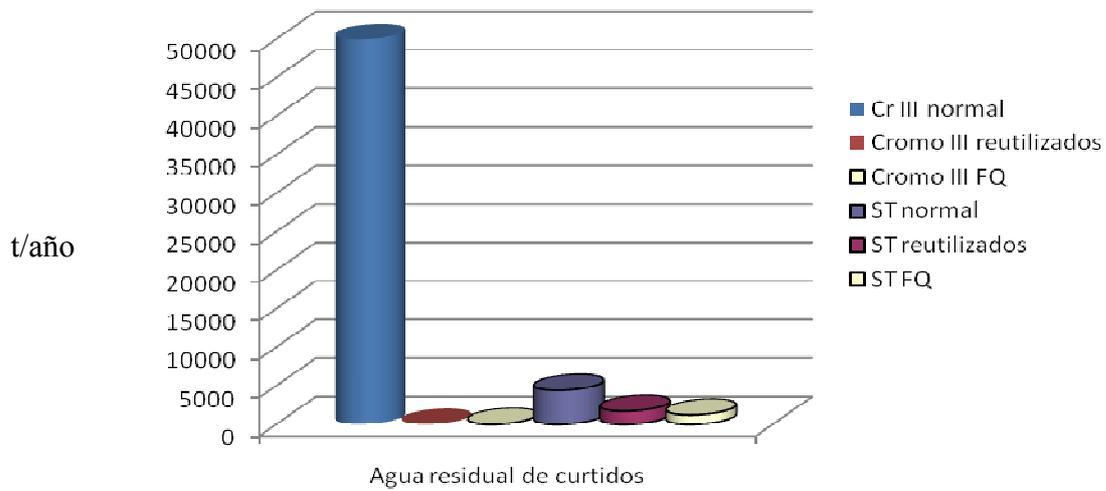


Figura 4.79. Toneladas al año de Cromo trivalente y sólidos totales en el agua residual, aplicando la reutilización de baños y el tratamiento físico-químico

4.4. TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL PROCEDENTE DEL TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO MEDIANTE SBR

El agua utilizada para el tratamiento con el SBR fue el agua procedente del tratamiento físico-químico industrial tras realizar la optimización del mismo.

Tal y como se ha comentado en la Metodología se dividió la operación del biorreactor en tres ensayos.

1. Estudio para la determinación del tiempo de retención hidráulico (TRH) adecuado (E1).

En primer lugar se estudió el tiempo que debería permanecer el agua residual en el interior del reactor biológico. Para ello, dado que se disponía de dos reactores se fijaron las condiciones de operación según el reactor: 2 días para R1 y 3 días para R2. Las condiciones de operación seleccionadas se muestran en la Tabla 3.9 de la Metodología.

2. Estudio de la eliminación del tratamiento físico-químico previo (E2).

Una vez realizado el ensayo anterior se decidió fijar el TRH en 2.6 días, tiempo suficiente para obtener la depuración esperada. Las condiciones de operación en este ensayo se muestran en la Tabla 3.10 de la Metodología. En este estudio la diferencia entre el R1 y R2 fue que el agua entrante a R1 era el agua procedente del tanque de homogenización, sin tratamiento físico-químico previo, mientras que en el R2 el agua de entrada al reactor era el agua procedente del tratamiento físico-químico.

3. Estudio del efecto de la reducción del pH (E3).

Durante este periodo se estudió, bajo las mismas condiciones que el ensayo 2 (E2), el ajuste de pH hasta un pH de 7, con el fin de comprobar si se mejoraba el proceso de depuración y si los microorganismos se veían afectados. Las condiciones de operación se pueden observar en la Tabla 3.11 de la Metodología.

4.4.1. Estudio para la determinación del tiempo de retención hidráulico adecuado

La Figura 4.80 muestra la variación de la DQO disuelta de entrada y de salida de ambos reactores. Como cabía esperar, en el R2, cuyo TRH fue de 3 días se obtuvieron valores de DQO de salida menores a los del R1 cuyo TRH fue de 2 días.

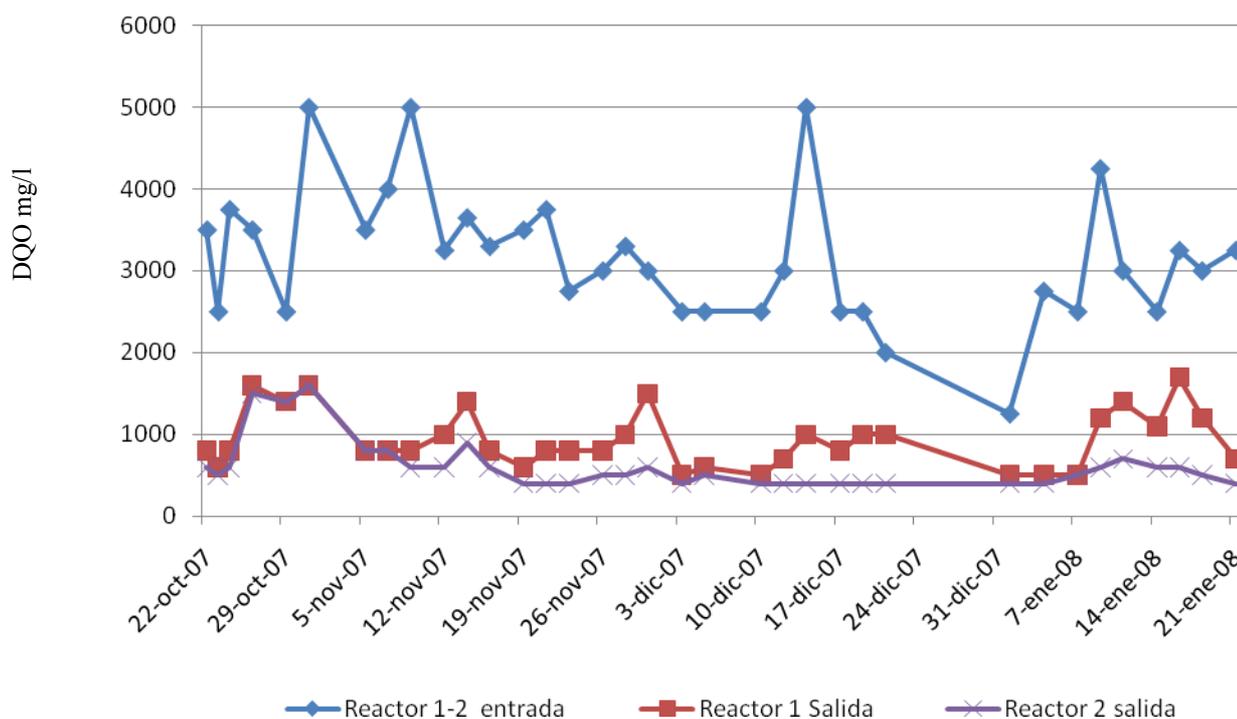


Figura 4.80. Evolución de la DQO con el tiempo (E1)

La DQO media de entrada a los reactores determinada sin filtrar fue de 3255 mg/l, mientras que la DQO media filtrada (disuelta) fue de 3171 mg/l. Esta diferencia se debe a la presencia de sólidos en suspensión procedentes del tratamiento físico-químico, ya que éste no los elimina completamente.

Se puede observar que la DQO de salida de R1 fue muy variable, no estabilizándose el proceso en todo el tiempo de duración del ensayo, ya que periódicamente se iban produciendo picos de DQO por encima de 1000 mg/l. Ello es indicador de que un TRH de 2 días no era suficiente para obtener buenos porcentajes de eliminación de la DQO.

Por el contrario, en el R2, con TRH de 3 días, se estabiliza en prácticamente 2 semanas el proceso. Así pues, después de los 15 primeros días de puesta en marcha, se consigue ya pasar de valores de DQO de salida comprendidos entre 800 y 900 mg/l a valores comprendidos entre 400 y 500 mg/l.

De esta forma, se obtuvieron unos rendimientos medios de depuración de DQO de un 70% y de un 80% para el R1 y el R2, respectivamente.

Respecto a los sólidos en suspensión (SS), los datos obtenidos se pueden observar en la Figura 4.81.

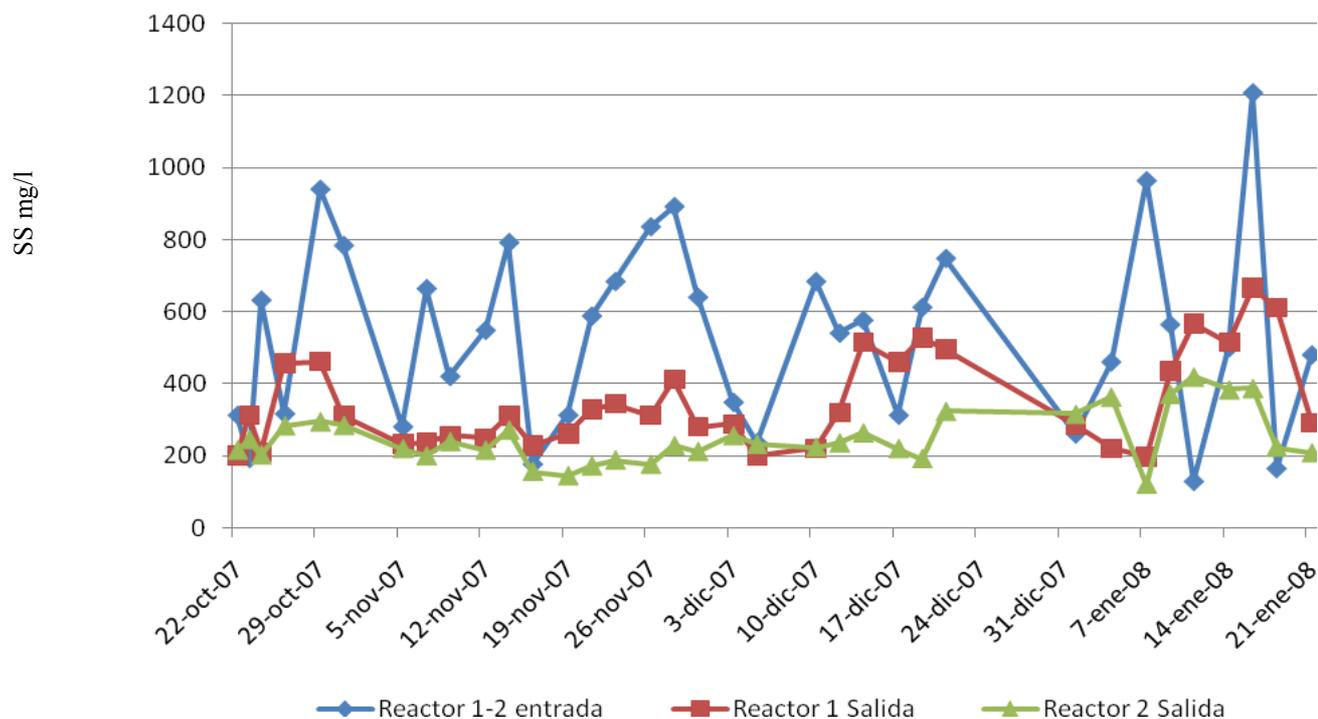


Figura 4.81. Evolución de la SS con el tiempo (E1)

El valor medio de los sólidos en suspensión a la entrada del reactor durante este periodo fue de 554 mg/l.

En el R1, al igual que ocurría con la DQO, se obtuvieron valores peores que los obtenidos en el R2, debido al menor TRH. Merece la pena destacar la elevada

concentración de sólidos en suspensión a la salida de los dos reactores (Figura 4.81.). Ello es debido fundamentalmente a la mala decantabilidad del floculo, causada por la elevada conductividad del agua que, además, presentaba variaciones importantes de un día a otro, tal y como se puede observar en la Figura 4.82. Así, el valor medio de conductividad de entrada fue de 9.4 mS/cm, mientras que su desviación estándar fue de 2.3 mS/cm.

Debido a todos estos argumentos, la concentración de sólidos se mantiene a la salida de ambos reactores por encima de 200 mg/l. En concreto, para el R1, la concentración media de salida de sólidos fue de 349 mg/l mientras que para el R2 fue de 248 mg/l.

Por tanto, los rendimientos de eliminación de sólidos en suspensión fueron bajos, alcanzando un 5% el R1 y un 35% el R2. Ello significa que sería necesaria una posterior etapa de sedimentación tras la adición de polielectrolito catiónico para flocular la biomasa, pero no significa una mala depuración de la materia orgánica tal y como se ha visto en el estudio de la evolución de la DQO.

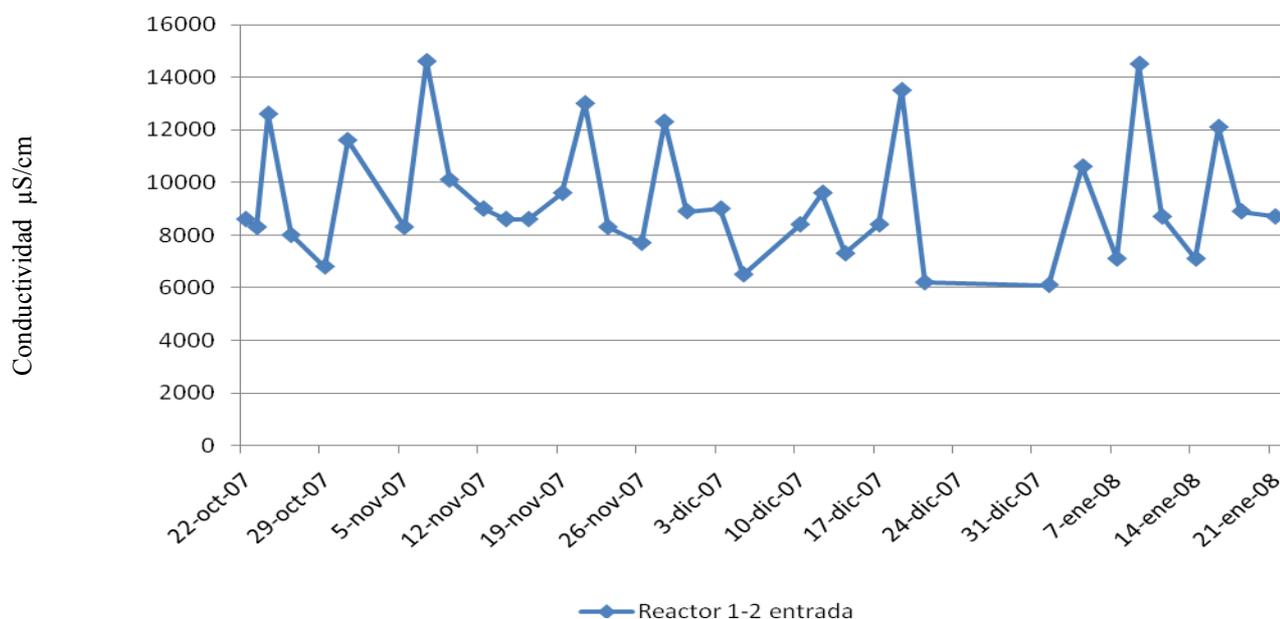


Figura 4.82. Evolución de la conductividad con el tiempo (E1)

Estos resultados de concentración de SS a la salida son incluso mejores a los obtenidos por Tünay et al. (2004), que empleando igualmente dos ciclos diarios obtuvieron sólidos en suspensión en el efluente entre 300 y 520 mg/l.

Caracterización del licor de mezcla

En la Figura 4.83, se muestra la evolución de las concentraciones de SSLM en ambos reactores.

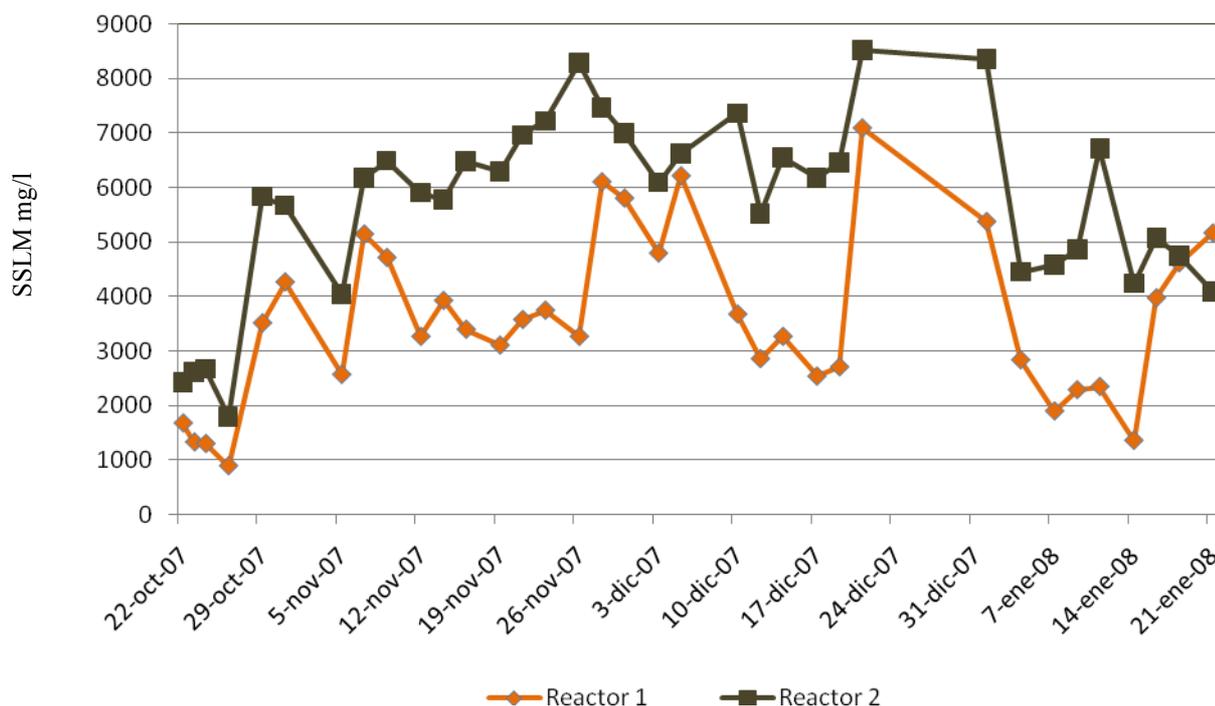


Figura 4.83. Evolución de los SSLM con el tiempo en ambos reactores (E1)

En cuanto a los valores del licor de mezcla, se puede observar en la Figura 4.83 que la concentración de SSLM fue elevada, causada por la elevada concentración de sólidos en suspensión a la entrada del SBR, lo cual, contribuye a una producción de fangos muy elevada.

Debido a esto fue necesario realizar una purga diaria de 250 ml de licor de mezcla. Los valores de SSLM confirman que el periodo transitorio es mucho menor para el R2 que para el R1. En el R2 al cabo de un mes se obtienen valores de SSLM en un rango de 6000-6500 mg/l, valores habituales de trabajo en reactores tipo SBR en los

que la decantación se realiza en el propio reactor de forma estática. En el R1 en cambio, estos valores no se alcanzan hasta casi el final del periodo.

En cuanto a los valores de la V_{30} , en el R2 se obtuvieron valores de 250 ml/l tras las primeras dos semanas de operación, manteniéndose este valor constante durante unos días para luego ir bajando, lo que denotaba una mayor compactación en la sedimentación del licor de mezcla a los valores de SSLM correspondientes. En el caso de R1 los valores de V_{30} son más bajos, lo cual es lógico debido a los valores más bajos de SSLM en este reactor.

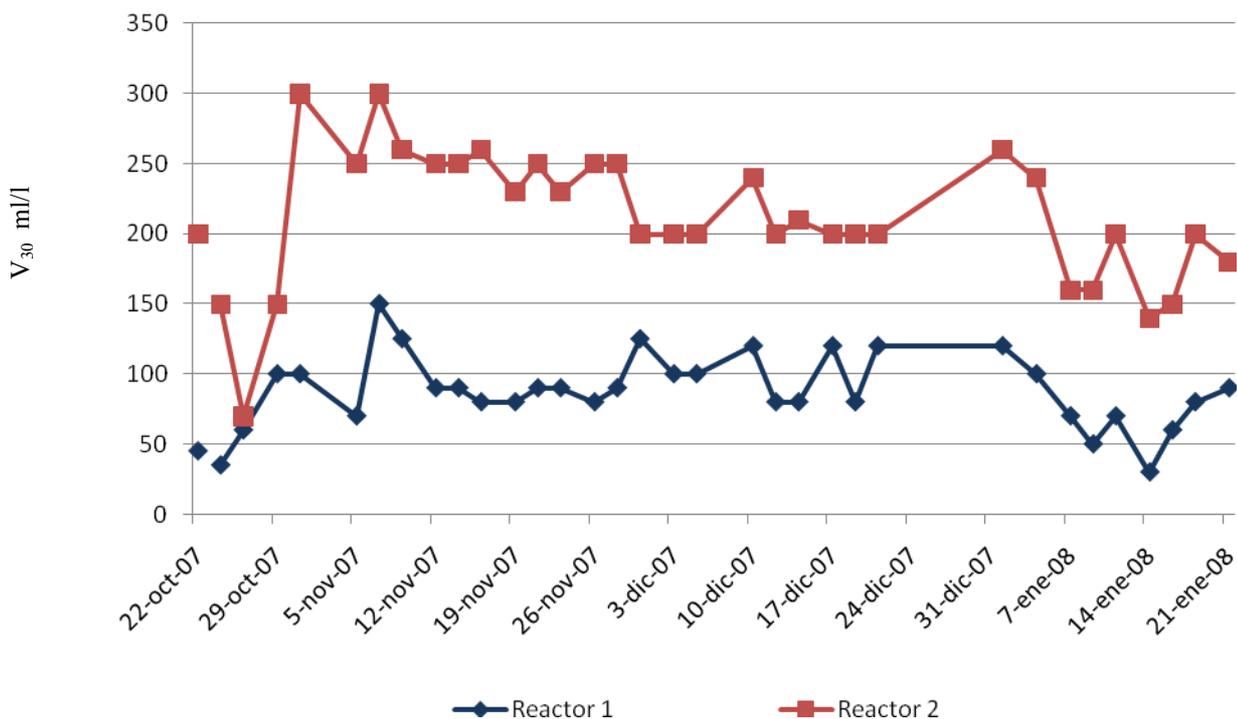


Figura 4.84. Evolución de V_{30} con el tiempo (E1)

Las observaciones en el microscopio óptico del fango confirmaron que los flóculos eran pequeños y que había microorganismos no agregados. Se observó la existencia de microfauna propia de fangos activos de aguas residuales industriales de alta conductividad. Así, en la Figura 4.85., se pueden observar ciliados sésiles en colonias característicos del proceso biológico de depuración, que son indicadores del buen estado del proceso de depuración. Se observó la aparición de nematodos característicos por una elevada edad de fango y una carga másica media [65]. En la Figura 4.86., se puede ver ciliados peritricos y la aparición de bacterias filamentosas. La

aparición de bacterias filamentosas es debido a que el agua bruta tiene una carga muy elevada durante periodos de tiempo continuados (TRH=2 días).

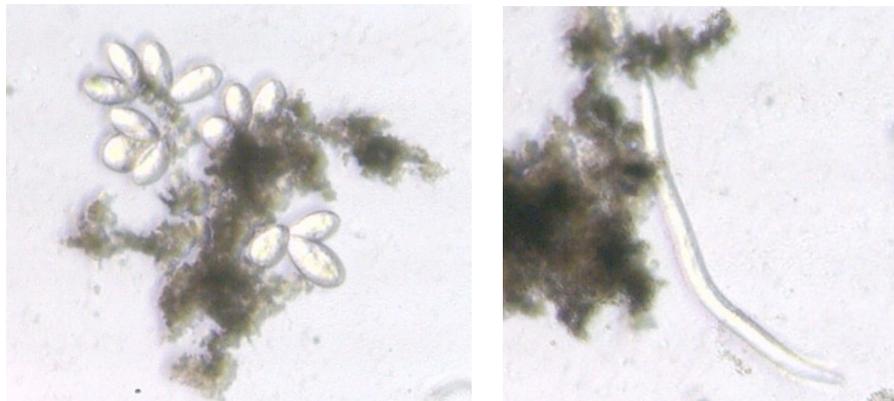


Figura 4.85. Fango activo del reactor 1 (E1)

A la izquierda. Colonia de ciliado asociado a flóculos (Ciliado perítrico).

A la derecha. Metazoo (nematodo)

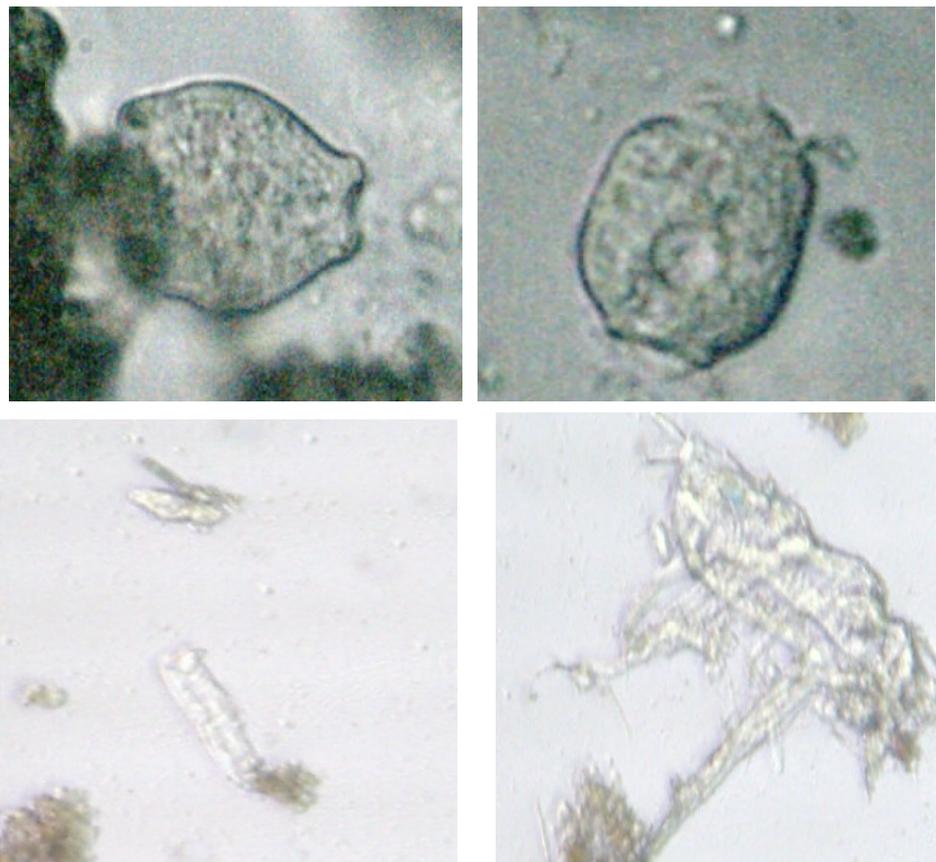


Figura 4.86. Fango activo del reactor 2 (E1)

A la izquierda arriba. Ciliado asociado a fango (ciliado perítrico). A la derecha

arriba. Ciliado perítrico solo. Abajo tanto derecha como izquierda. Bacterias

filamentosas

Cabe comentar que la biomasa se aclimató rápidamente al agua residual ya que procedía de una depuradora de un polígono industrial al que vierten tenerías.

Carga másica y edad del fango

La Tabla 4.18., recoge los valores medios y las desviaciones estándar de la carga másica y la edad del fango en ambos reactores. Se han considerado únicamente valores a partir de la estabilización de los reactores (estado estacionario), es decir, cuando habían transcurrido dos semanas desde la puesta en marcha.

Tabla 4.18. Carga másica y edad del fango en los reactores (E1)

Reactor	C_M (kgDQO/kgSS·d)	Edad del fango (d)
R1	$0,54 \pm 0,24$	20 ± 9
R2	$0,22 \pm 0,07$	38 ± 11

A partir de los datos de la Tabla 4.18., se puede concluir que los valores de carga másica de R1 son demasiado elevados y no permiten un funcionamiento estable del reactor. Por ello, el rendimiento de eliminación de DQO en el R1 es inferior. En otras palabras, se está tratando demasiado caudal de agua residual para lo que es capaz de tratar el fango biológico de R1. Ello quiere decir que 2 días de TRH es un valor demasiado bajo. Mientras que, los valores de carga másica que se obtuvieron en el R2 (TRH=3 días), se encuentran dentro del rango aceptable, permitiendo un funcionamiento estable del reactor.

Se eligió un valor de 2,6 días de TRH para la siguiente fase del estudio. Se trataba de intentar bajar en la medida de lo posible el TRH, sabiendo que a 3 días el funcionamiento era correcto, pero a escala real supondría un volumen de reactor muy grande y, por tanto, mayores costes de inversión y más necesidades de espacio.

También merece la pena destacar la variabilidad tanto de la carga másica como de la edad del fango, cuando en un sistema biológico es óptimo trabajar con cargas másicas que apenas varíen. Sin embargo, en aguas residuales industriales, y en particular, en aguas residuales de tenerías ello no es posible a no ser que se disponga de

un tanque de homogeneización de grandes dimensiones. Por otra parte, la gran cantidad de sólidos en suspensión en el efluente y su variabilidad también hizo que los valores de edad del fango no fueran constantes.

4.4.2. Estudio de la eliminación del tratamiento físico-químico previo

Del ensayo E1 se concluyó que pese al buen rendimiento de eliminación de la materia orgánica disuelta existía un problema relacionado con la sedimentación de los sólidos en suspensión. Por ello cabía preguntarse si se podría dejar la etapa previa al tratamiento biológico únicamente como una sedimentación-precipitación para la eliminación de las proteínas de mayor tamaño y del cromo, dado que tras el SBR parecía evidente que se necesitaría un tratamiento físico-químico, no resultando viable económicamente la dosificación de reactivos en dos etapas diferentes (antes y después del tratamiento biológico).

Así, en este ensayo R1 realizó el tratamiento del agua residual sin tratamiento físico-químico previo (decantación previa pero sin adición de reactivos) y el R2 realizó el tratamiento del agua procedente del físico-químico de la depuradora de la empresa (del 23/01/2008 al 13/02/2008) tal y como se ha hecho en E1. Ambos reactores fueron operados con un TRH de 2.6 días.

Los resultados de DQO disuelta de entrada y salida durante este periodo se pueden observar en la Figura 4.87.

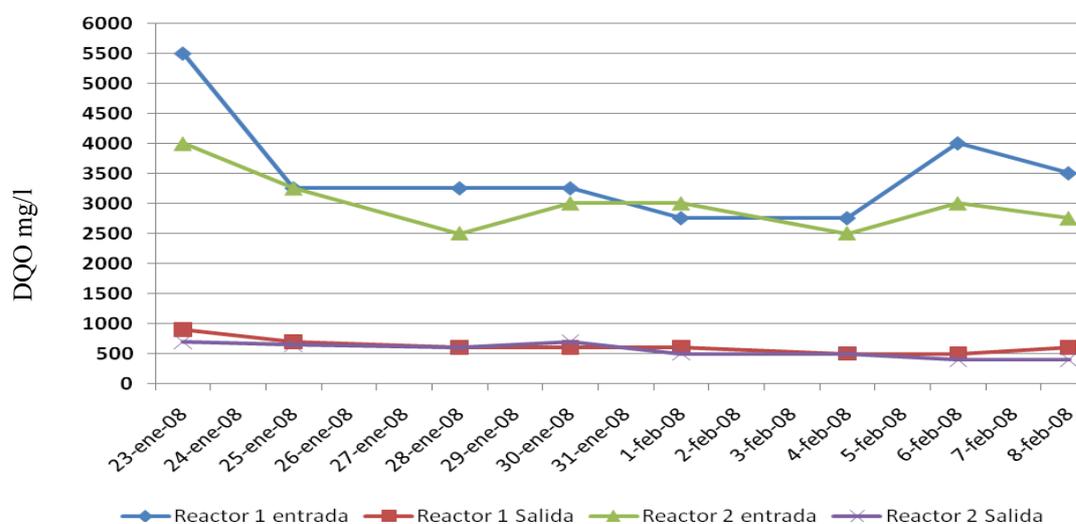


Figura 4.87. Evolución de la DQO con el tiempo (E2)

En este ensayo (E2), se puede observar en la Figura 4.87 que los valores de la DQO a la entrada del R1 son mayores que en la del R2, lógicamente debido a que se realiza un tratamiento físico-químico previo al R2, mientras que al R1 entra el agua procedente del tanque de homogenización, tras decantación pero sin dosificar productos químicos. La media de DQO filtrada en el R1 fue de 3531 mg/l y en el R2 fue 3000 mg/l. Los valores medios se diferencian en 500 mg/l al igual que ocurre con el valor de la DQO sin filtrar, la cual, en el R1 fue de 3857 mg/l, mientras que en el R2 fue de 3255 mg/l.

Los valores de salida para la DQO en ambos reactores fueron muy parecidos. La DQO filtrada media a la salida de R1 fue de 625 mg/l, mientras que la de R2 fue de 556 mg/l. Sin embargo, en R2, se alcanzaron valores de 400 mg/l en la salida los últimos días de operación.

Comparado con E1, en R1 un aumento del TRH a 2.6 días al mismo tiempo que un cambio de alimentación, pasando a ser el agua de entrada el agua pre-tratada únicamente de forma física, repercutieron en una mejora del rendimiento de eliminación de la DQO del agua residual. Por lo que respecta a R2, los rendimientos de eliminación de DQO fueron muy similares, por lo que la disminución del TRH de 3 a 2.6 días no ejerció influencia alguna sobre el proceso biológico.

En la Figura 4.88 se puede observar la variación de los sólidos en suspensión la alimentación y en la salida de los dos reactores.

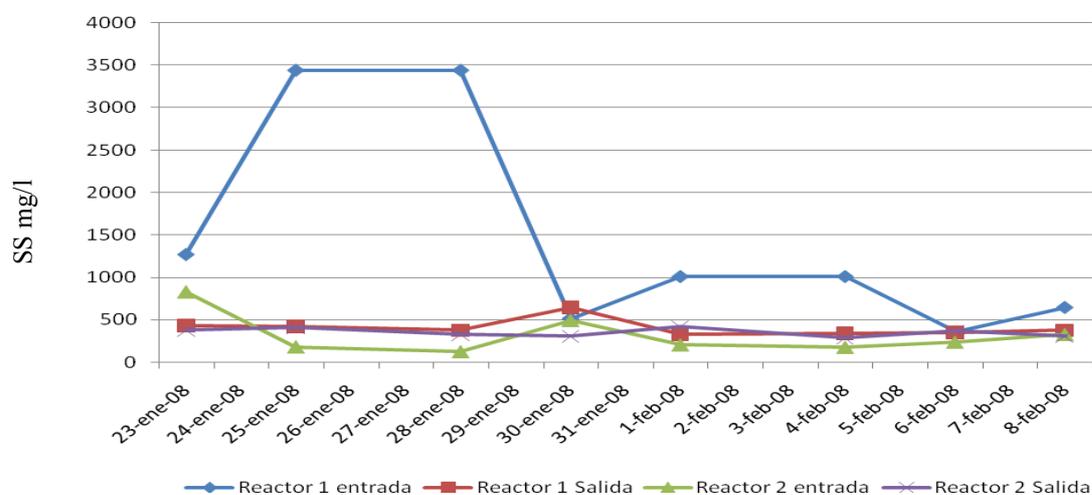


Figura 4.88. Evolución de los sólidos en suspensión con el tiempo (E2)

El valor de los sólidos en suspensión de entrada durante esta etapa es muy diferente, en R1 se alcanzan valores de 3400 mg/l mientras que R2 alcanza 828 mg/l. Se observa además, que en el R2 los valores de SS a la entrada son en algunos casos inferiores a la salida, esto puede ser debido a los picos de conductividad (Figura 4.89) que experimenta el agua, lo que produce una mala decantabilidad del flóculo.

Cabe destacar que pese a la gran diferencia de valores de concentración de sólidos en suspensión en la entrada, los valores de sólidos en suspensión a la salida, tanto para un reactor como para el otro, son muy similares (R1= 500 mg/l y R2= 300-400 mg/l). Ello es debido a que el R1 está haciendo a la vez, la sedimentación de los flóculos microbianos y de la materia en suspensión. El hecho de que en ocasiones los valores de los SS a la salida de R2 superen a los de entrada no significa que los microorganismos no eliminen materia orgánica disuelta sino que debido a la elevada conductividad, los flóculos se disgregan y tienden a flotar.

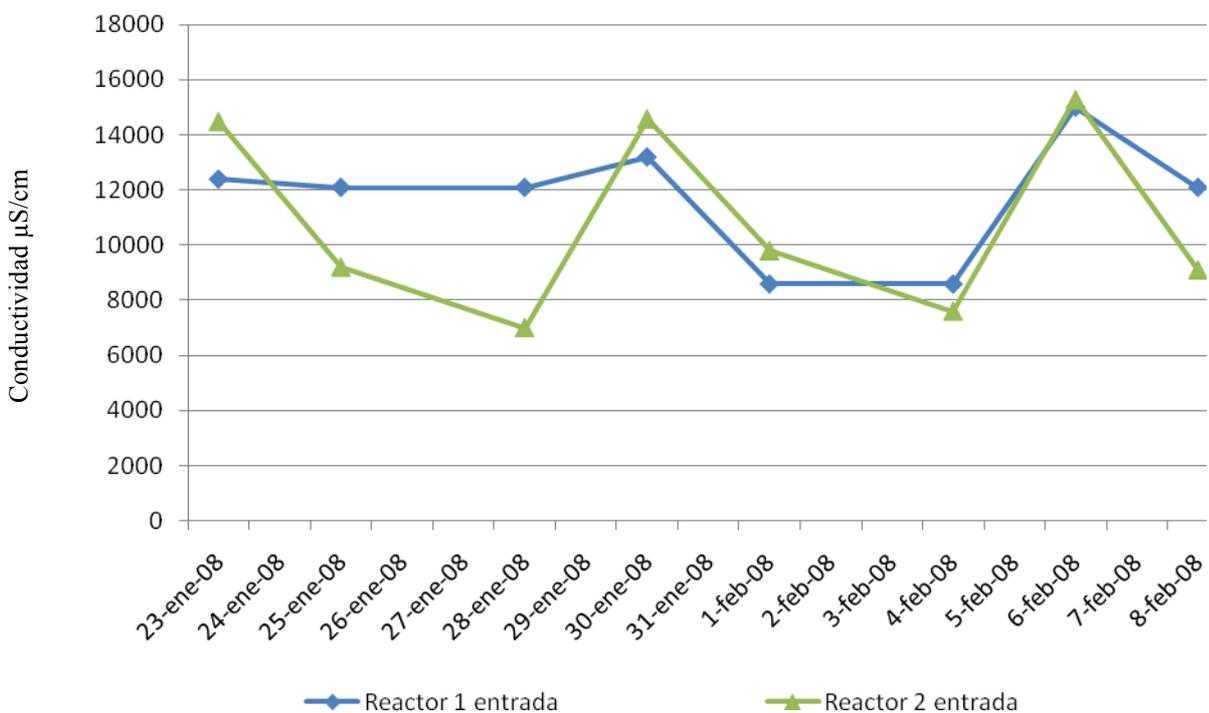


Figura 4.89. Evolución de la conductividad con el tiempo (E2)

Por consiguiente, hay que destacar de nuevo la mala decantabilidad del floculo producida por la elevada y variable conductividad del vertido tanto en el R1 como en el R2 (Figura 4.89). La conductividad media de entrada a R1 fue de 11.8 mS/cm con una desviación estándar de 2.2 mS/cm. Para R2, la conductividad media de entrada fue de 10.9 mS/cm con una desviación estándar de 3.4 mS/cm.

Durante este periodo se realizaron también analíticas de nitrógeno de una muestra puntual para ver si se eliminaba o no. Los resultados se exponen en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19. Medias de nitrógeno (E2)

Muestra	NKT (mg/l)	N-NH₄ (mg/l)	N-org (mg/l)
Entrada R1	256	132	137
Salida R1	179	144	35.6
Entrada R2	230	127	124
Salida R2	168	141	27

En primer lugar, se puede observar que hay más nitrógeno orgánico en la muestra que no sufre previamente tratamiento físico-químico, como cabía esperar, pues son una parte de las proteínas junto con el cromo las que se eliminan en dicho tratamiento.

Se puede decir que la eliminación de NKT (30 % en R1 y 27% en R2) es debida únicamente a la asimilación de la biomasa para la construcción de nuevo material celular. Como los rendimientos de eliminación de DQO en ambos reactores eran muy parecidos, la asimilación de NKT en los mismos es igualmente del mismo orden de magnitud. Las concentraciones de nitratos a la salida de los reactores fueron despreciables.

En cualquier caso, la conclusión que se obtiene es que no hay nitrificación. Dado que las condiciones tanto de suministro de O₂ como de edad del fango son las adecuadas para que se produzca nitrificación, se concluye que las características del agua residual son las que no favorecen la supervivencia de las bacterias nitrificantes (condiciones de conductividad elevada y variable y valores de pH elevados) . En la tercera etapa de

operación el pH se ajustó a 7 de forma que se pretendía descartar que fuera el pH (superior a 8) el causante de la inhibición de las bacterias oxidantes del nitrógeno.

Caracterización del licor de mezcla

La evolución de los SSLM en R1 y en R2 se puede observar en la Figura 4.90.

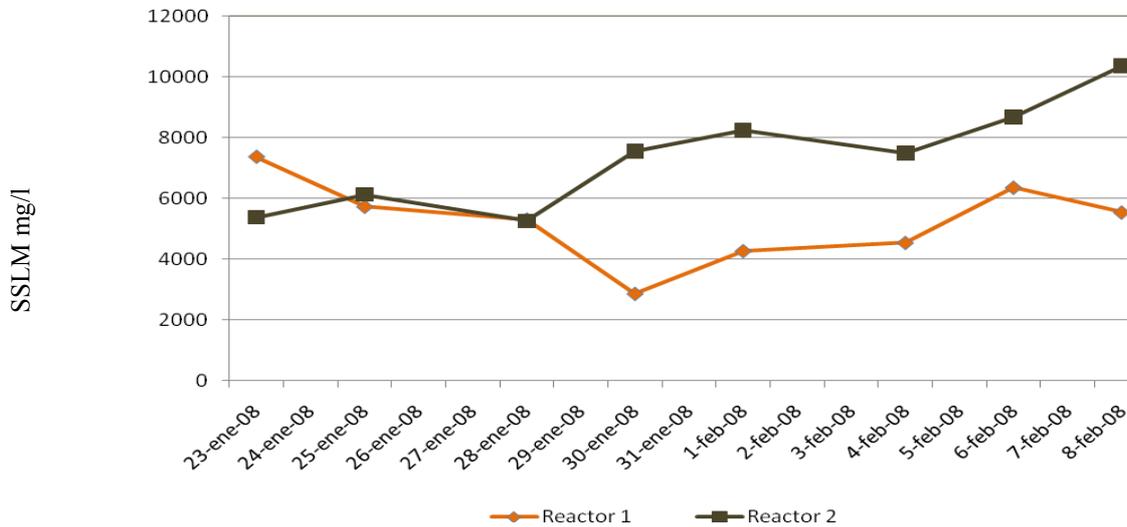


Figura 4.90. Evolución de los SSLM con el tiempo en ambos reactores (E2)

Se trató de ajustar la operación de los reactores para que los valores de SS estuvieran en torno a 6000-7000 mg/l. Sin embargo, en el caso de R2 los valores de caudal de purga no fueron lo suficientemente elevados y se acumuló demasiada concentración de SS, llegando a un pico de 10000 mg/l el 8 de febrero.

En la Figura 4.91., se puede observar que el licor de mezcla del R2 decanta mejor que el del R1.

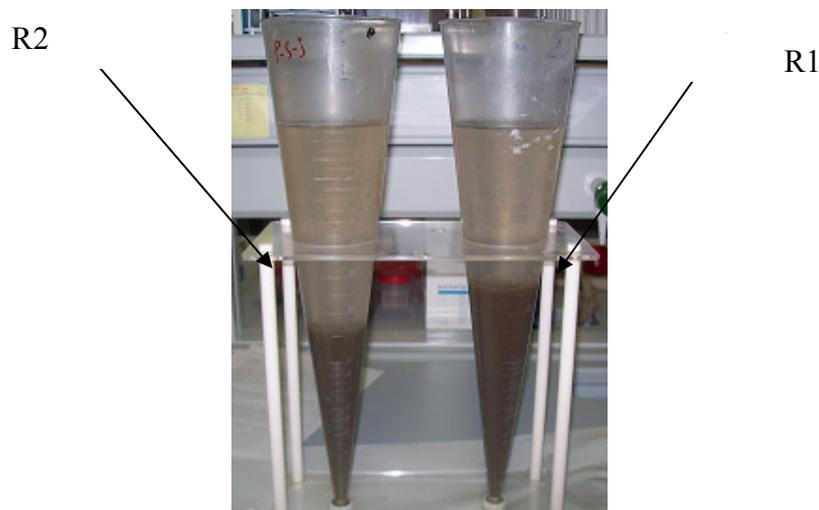


Figura 4.91. Decantabilidad en los dos reactores (6-02-2008) (E2)

Este dato es corroborado por la V_{30} (Figura 4.92) y por la apariencia algo más turbia del sobrenadante en el caso de R1. Como conclusión se puede afirmar que el fango de R1 decanta peor que el de R2, pese a la menor concentración de SSLM en R1. Ello fue debido a que los flóculos acusaron en mayor medida la variabilidad de la conductividad del agua residual a tratar.

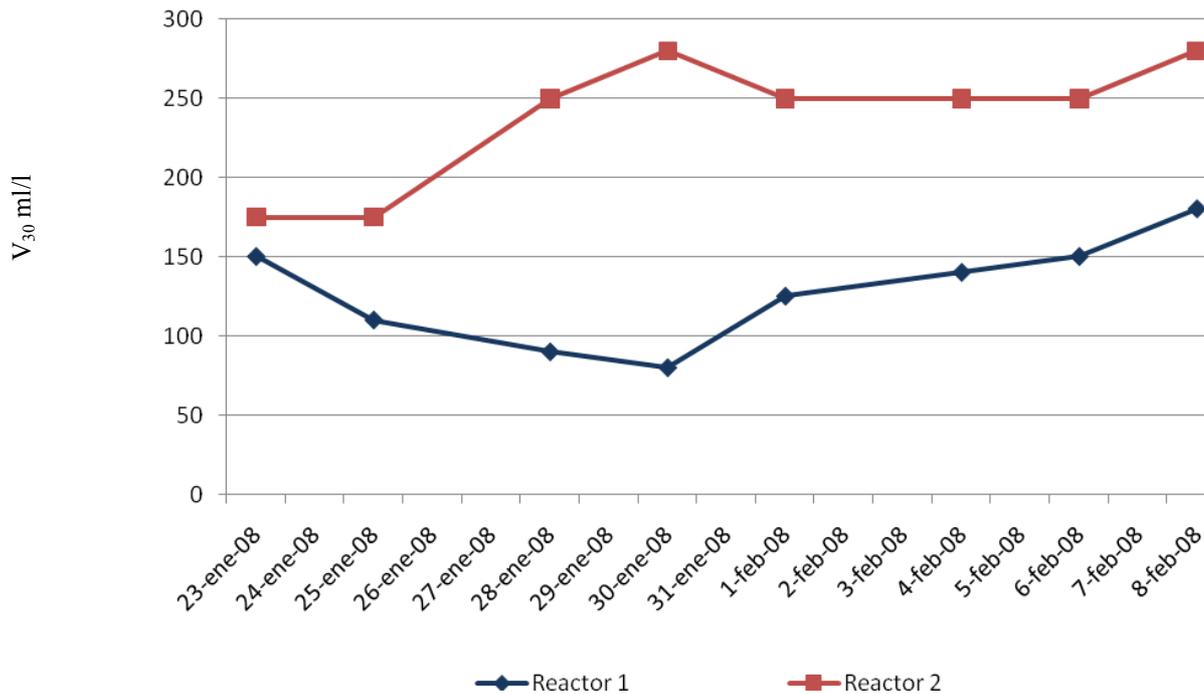


Figura 4.92. Evolución de la V_{30} con el tiempo (E2)

Durante toda esta etapa se analizó la microfauna del fango observando lo que muestran las Figuras 4.93. y 4.94. Cabe destacar la presencia de ciliados y nematodos en ambos reactores. Se pudo observar que la presencia de bacterias filamentosas se había reducido, posiblemente debido al TRH el cual en R2 se aumentó a 2.6 días.



Figura 4.93. Fango activo del reactor 1 (E2)

**A la derecha. Agrupaciones de Vorticella microstoma. A la izquierda. Nematodo.
Abajo. Colonia de Vorticellas.**

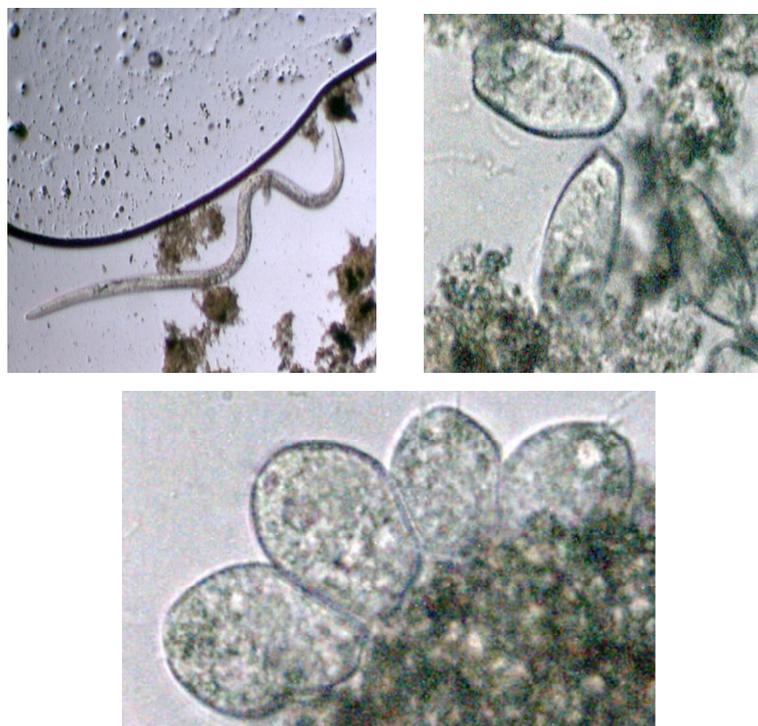


Figura 4.94.Fango activo del reactor 2 (E2)

**A la derecha. Nematodo. A la izquierda y abajo. Colonias de vorticellas
microstomas.**

Carga másica y edad el fango

La Tabla 4.20., resume los valores medios y las desviaciones estándar de la carga másica y la edad del fango en ambos reactores en este periodo.

Tabla 4.20. Carga másica y edad de fango en los reactores (E2)

Reactor	C_M (kgDQO/kgSS·d)	Edad del fango (d)
R1	$0,34 \pm 0,10$	21 ± 6
R2	$0,22 \pm 0,08$	31 ± 6

Se puede observar cómo la carga másica del R2 podría apuntar a un mejor rendimiento de eliminación de la DQO. Sin embargo, la mala decantabilidad del fango hace que los procesos de R1 y R2 en cuanto a rendimientos sean muy parecidos.

Análisis de la viabilidad celular

Tal y como se comentó en la Metodología, este análisis estudia la viabilidad celular de las bacterias presentes en la muestra con el empleo de técnicas de tinción con fluorocromos específicos y observación con microscopía de epifluorescencia. Como resultado obtenemos un número aproximado de células vivas/dañadas/muertas.

Las Figuras 4.95 y 4.96 muestran los resultados para R1 y R2 en el ensayo E2. En ellas se puede observar que casi no hay diferencia entre el R1 y el R2, destacando que hay aproximadamente un 50% de células vivas y un 50% de células muertas. Esta proporción de bacterias dañadas se puede clasificar como muy alta en comparación con un fango de una depuradora de aguas residuales urbanas, pero son valores que podemos considerar normales para aguas residuales de tenería al observar el funcionamiento de los reactores, si bien no hay referencias bibliográficas al respecto.

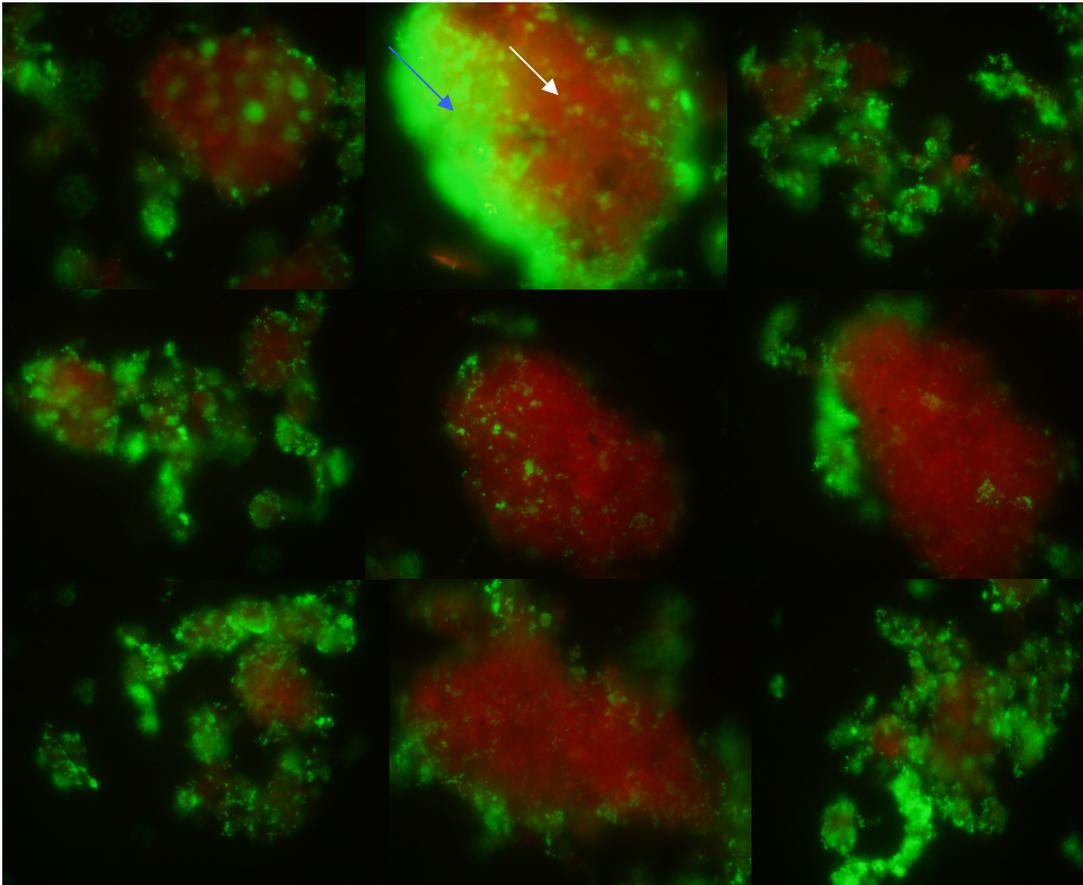


Figura 4.95. Flóculos con áreas con células vivas (verdes, flecha azul) y con células dañadas/muertas (rojas) flecha blanca Reactor 1 (E2)

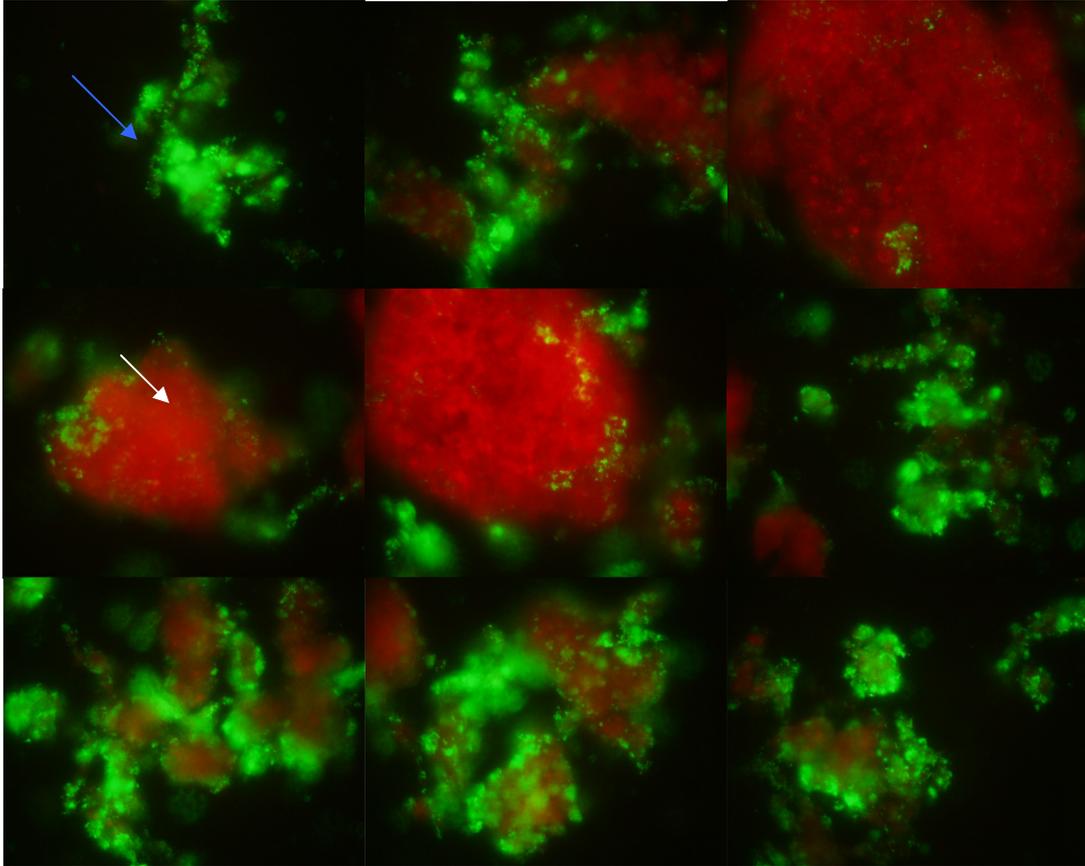


Figura 4.96. Flóculos con áreas con células vivas (verdes, flecha azul) y con células dañadas/muertas (rojas) flecha blanca.

Reactor 2 (E2)

4.4.3. Estudio del efecto de la reducción del pH

En este caso se mantuvieron ambos reactores con la misma alimentación y TRH que en el estudio anterior (E2). Sin embargo, el pH del agua de entrada se ajusta a 7 para ambos reactores, con el fin de intentar mejorar la actividad de las bacterias nitrificantes. El ajuste de pH se realizó con ácido fórmico.

La evolución de la DQO a lo largo de este periodo en los dos reactores se puede observar en la Figura 4.97.

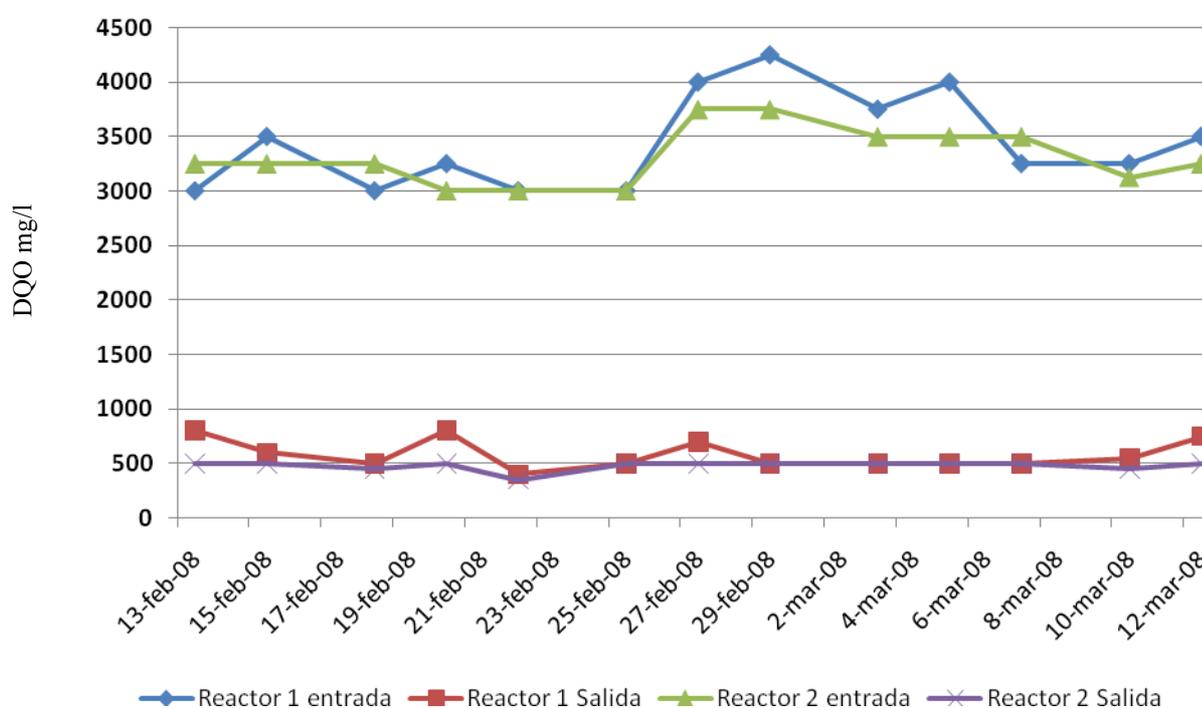


Figura 4.97. Evolución de la DQO con el tiempo (E3)

Se puede observar que la DQO de entrada a R1 y R2 es prácticamente la misma (3442 mg/l es el promedio de entrada a R1 y 3317 mg/l en el caso de la entrada a R2). Esto es debido al efecto que se consigue al disminuir el pH hasta 7. A pH 7, parte de las proteínas presentes en el agua residual precipitan, reduciendo de esta forma la cantidad de DQO filtrada en el agua de entrada a R1 e igualándola al R2. Así pues, los rendimientos de eliminación son muy parecidos tanto para el R1 como para el R2 siendo 82 y 85%, respectivamente. Valores similares a los obtenidos por Ganesh R. et al

[66]. En otras palabras, la reducción de pH constituye un tratamiento físico-químico previo ya que el sobrenadante era el que se bombeaba al SBR.

Los valores de DQO de salida de ambos reactores son muy semejantes y oscilan alrededor de 500 mg/l, si bien el funcionamiento de R2 parece ser más estable, siendo siempre los valores de salida menores o iguales a los de R1. Se confirma pues que trabajando con TRH de 2.6 días es muy difícil conseguir valores de salida del reactor biológico menores a 500 mg/l, al igual que en E2. Esto nos da una DQO inerte o no biodegradable de aproximadamente del 15%, valor dentro del rango referido por Karahan et al. (2008) [67]. Murat et al. obtuvieron valores de 250 mg/l de DQO a la salida de sus reactores, si bien con un ciclo de operación de 24 horas y 3 días de TRH, y partiendo de valores de DQO filtrada en el agua de entrada de 1600 mg/l. Es decir, también trabajaron con un 15% de DQO que no se degradó en el reactor biológico [68].

En cuanto a los sólidos en suspensión, cabe decir que fueron muy variables a la entrada de R1, esto pudo ser debido a que al no realizar un físico-químico previo, ésta bajada de pH ocasionó la precipitación de una gran parte de las proteínas solubles en el baño. Mientras que el R2 se mantuvo más estable, tal y como se puede observar en la Figura 4.98.

Tras el tratamiento biológico los sólidos en suspensión de ambos reactores se igualan obteniéndose un valor promedio de 500 mg/l, valor nuevamente muy influenciado por la elevada conductividad del agua residual tal y como se puede ver en la Figura 4.99.

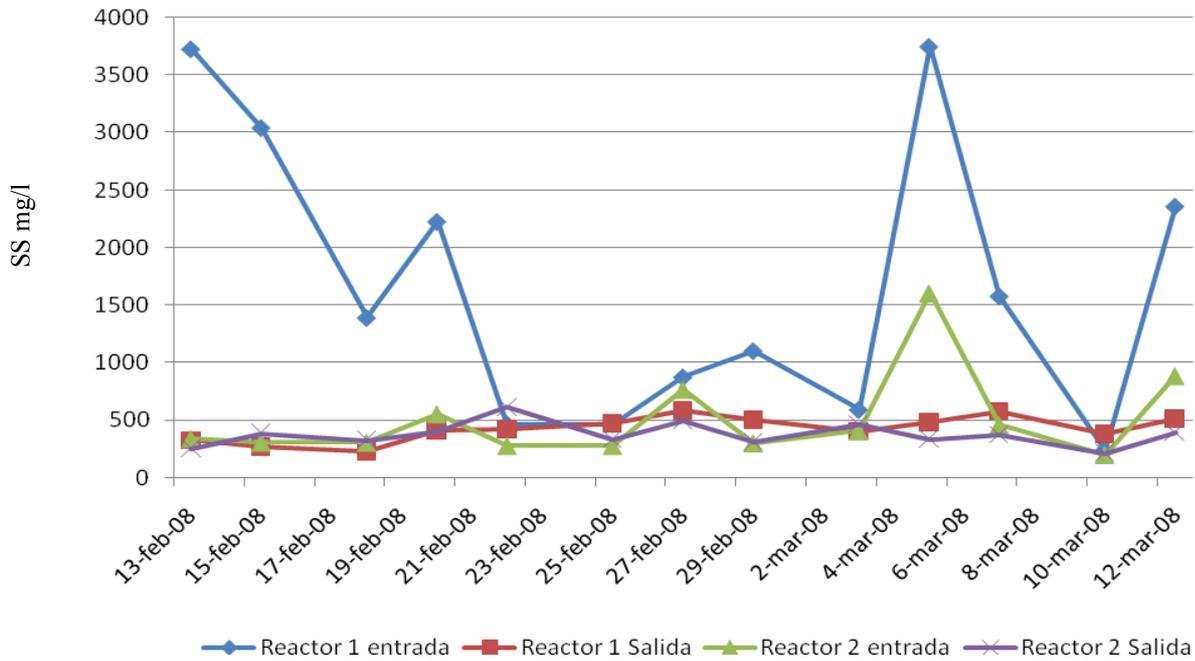


Figura 4.98. Evolución de los sólidos en suspensión con el tiempo (E3)

La evolución de la conductividad fue la que ilustra la Figura 4.99. De nuevo se detectan picos de conductividad que son los que hacen que la sedimentación de los flóculos no sea buena.

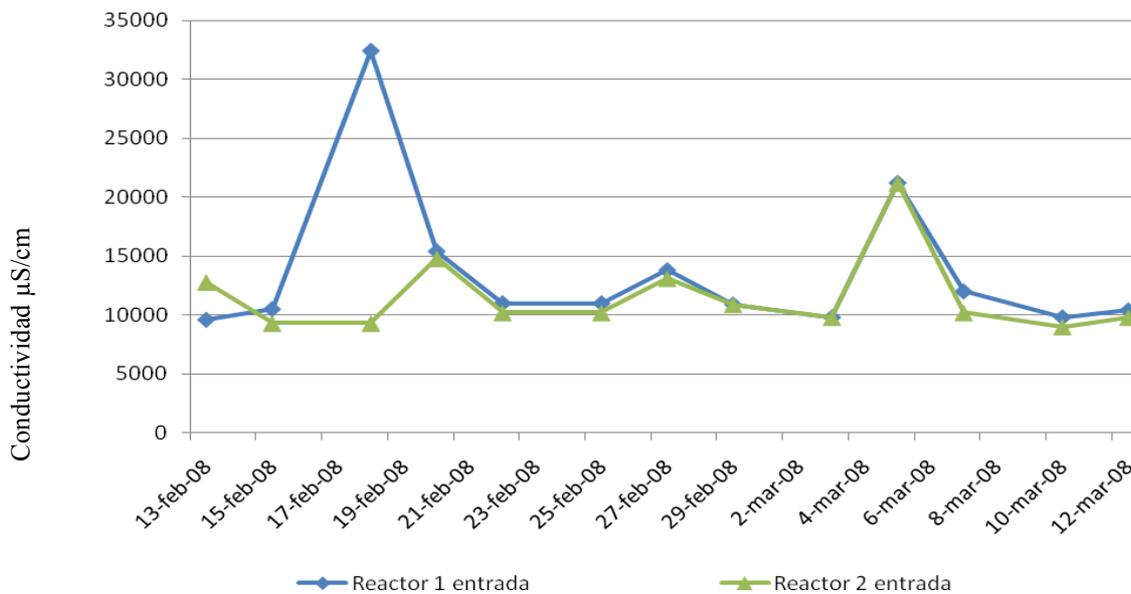


Figura 4.99. Evolución de la conductividad (E3)

Al igual que en E2, durante este periodo se realizaron también analíticas de nitrógeno de una muestra puntual para ver si había o no nitrificación. Los resultados se exponen en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21. Medidas de nitrógeno (E3) (Muestra del 29-02-2008)

Muestra	NKT (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	N-org (mg/l)
Entrada R1	246	118	128
Salida R1	179	134	45
Entrada R2	228	109	119
Salida R2	155	106	49

De nuevo se observa que el porcentaje de eliminación de nitrógeno está en torno al 30% (27% en el caso de R1 y 32% en el caso de R2) y es debido exclusivamente a la asimilación por parte de los microorganismos.

En cualquier caso la conclusión que se obtiene es que no hay eliminación de nitrógeno, ya que no hay oxidación del nitrógeno amoniacal (nitrificación). Por consiguiente, la variación de pH no ha repercutido en el crecimiento de las bacterias autótrofas.

Caracterización del licor de mezcla

La evolución de los SSLM en R1 y en R2 se puede observar en la Figura 4.100.

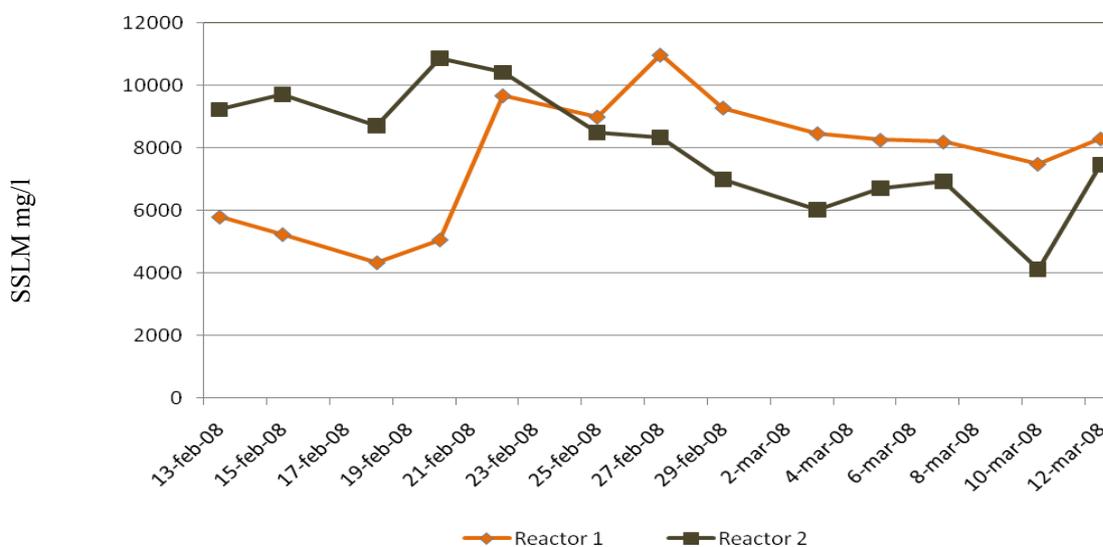


Figura 4.100. Evolución de los SSLM en R1 y R2 con el tiempo (E3)

Se puede ver en la Figura 4.100., que tanto R1 como R2 tardan unos 10 días en estabilizarse, pasado este periodo, R2 tendría un contenido en sólidos de 6000-6500 mg/l óptimo para un correcto funcionamiento y el R1 tiene un contenido de 8000 mg/l. Así pues, durante la operación se tuvo que aumentar la purga en el R1 de 0.6 l/día a 0.8 l/día.

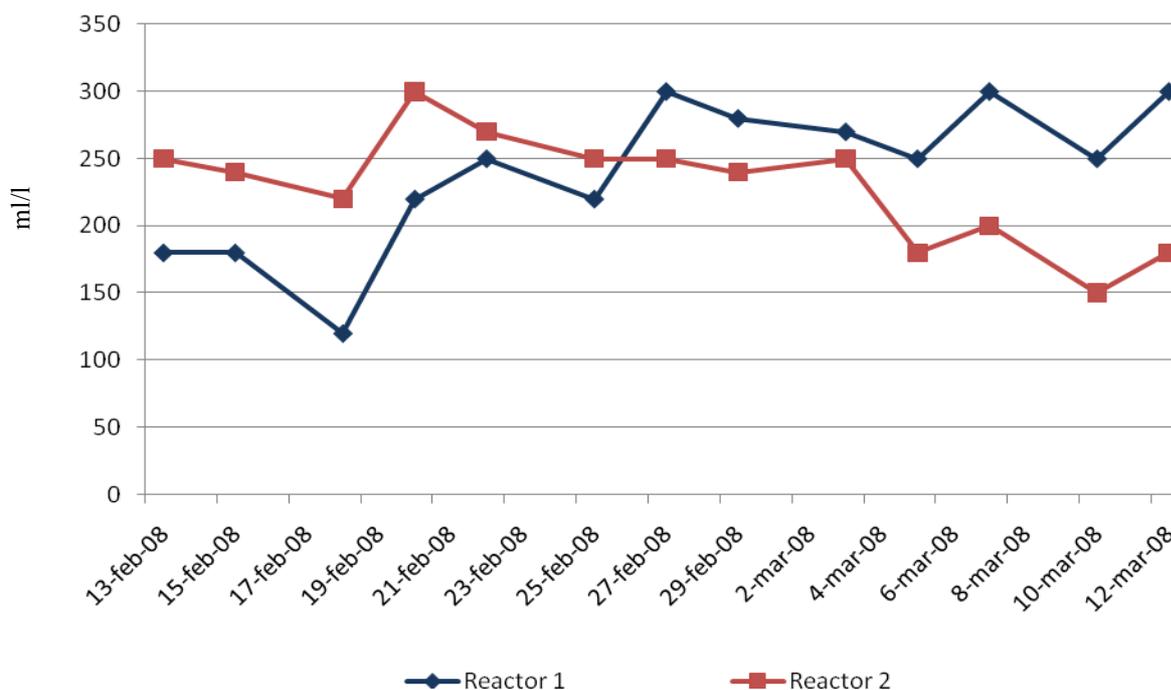
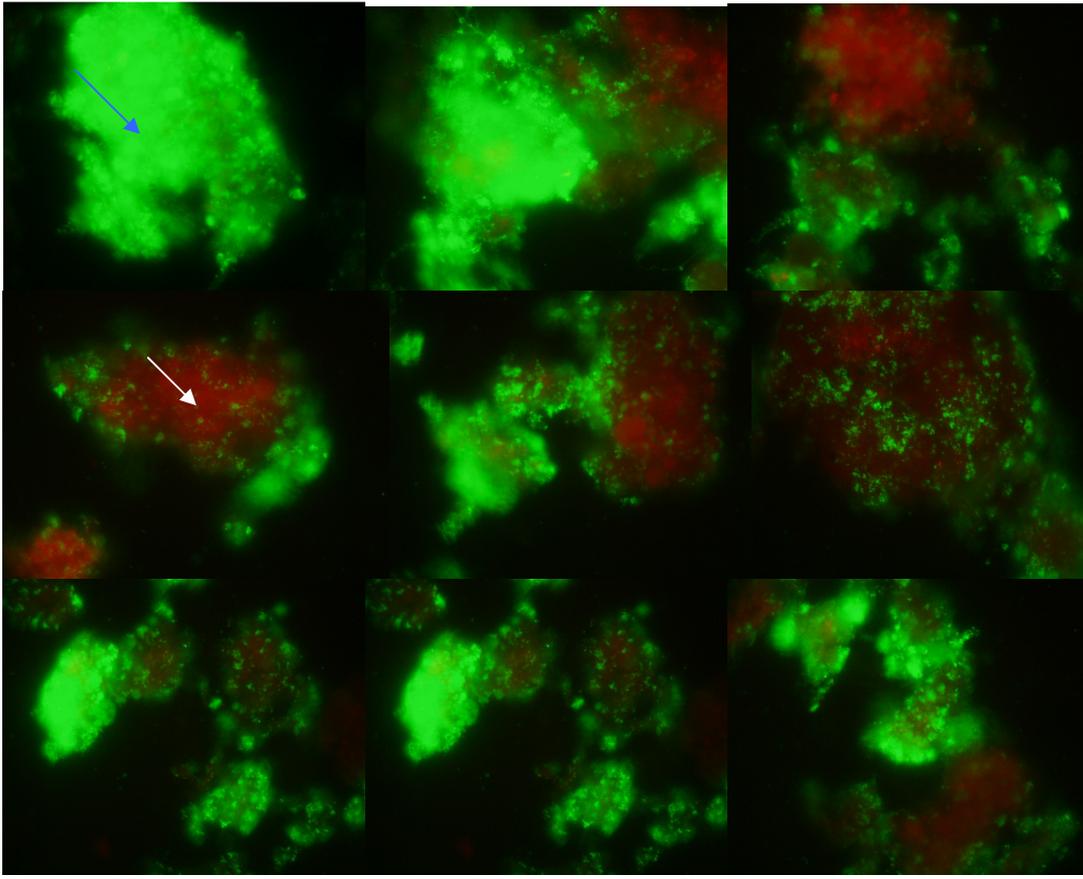


Figura 4.101. Evolución de la V_{30} con el tiempo (E3)

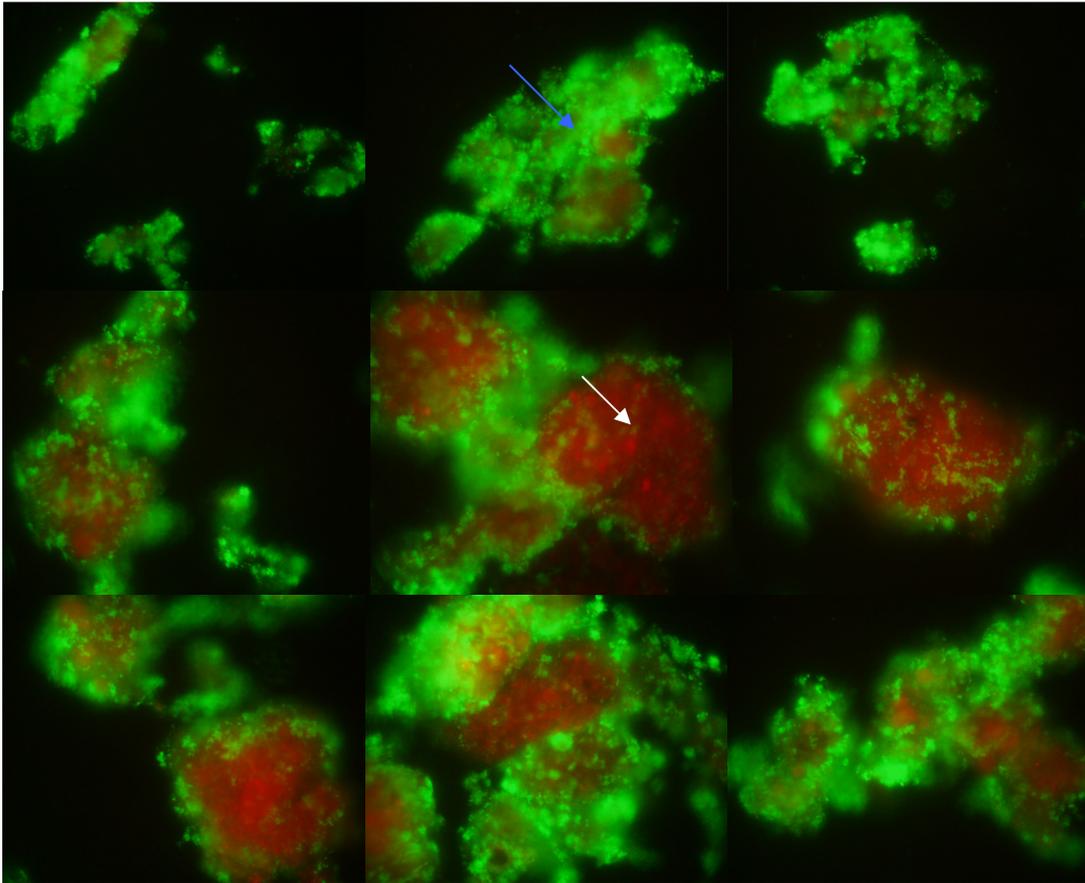
En la Figura 4.101., se puede observar que la evolución de la V_{30} está muy relacionada con el contenido en sólidos en el licor de mezcla (Fig. 4.100.) pues no se estabiliza hasta pasados diez días del inicio del E3. En ella se comprueba que la V_{30} del R1 es mayor que la del R2 cuando la concentración de SSLM en el R1 fue mayor. Por tanto se encontró una relación directa entre la concentración de SSLM y la V_{30} .

Análisis de la viabilidad celular

El análisis de la viabilidad celular en el ensayo E3 muestra que la bajada de pH es beneficiosa para la vida de las células, dado que en ambos reactores (R1 y R2) la proporción de células muertas (25-30%) (rojo en la fotografía) se ha reducido con respecto al ensayo E2 (Figuras 4.102 y 4.103).



**Figura 4.102. Flóculos con áreas con células vivas (verdes, flecha azul) y con células dañadas/muertas (rojas) flecha blanca.
Reactor 1 (E3)**



**Figura 4.103. Flóculos con áreas con células vivas (verdes, flecha azul) y con células dañadas/muertas (rojas) flecha blanca.
Reactor 2 (E3)**

4.5. RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE MEMBRANAS

4.5.1. Ensayos de permeabilidad al agua desionizada

Para cada una de las membranas utilizadas se determinó la permeabilidad al agua desionizada. Se midió tanto para la DURASLICK NF2540 empleada en los ensayos de nanofiltración, como para la DURASLICK OI2540 utilizada para los ensayos de ósmosis inversa. En la Figura 4.104., se representa la permeabilidad al agua desionizada.

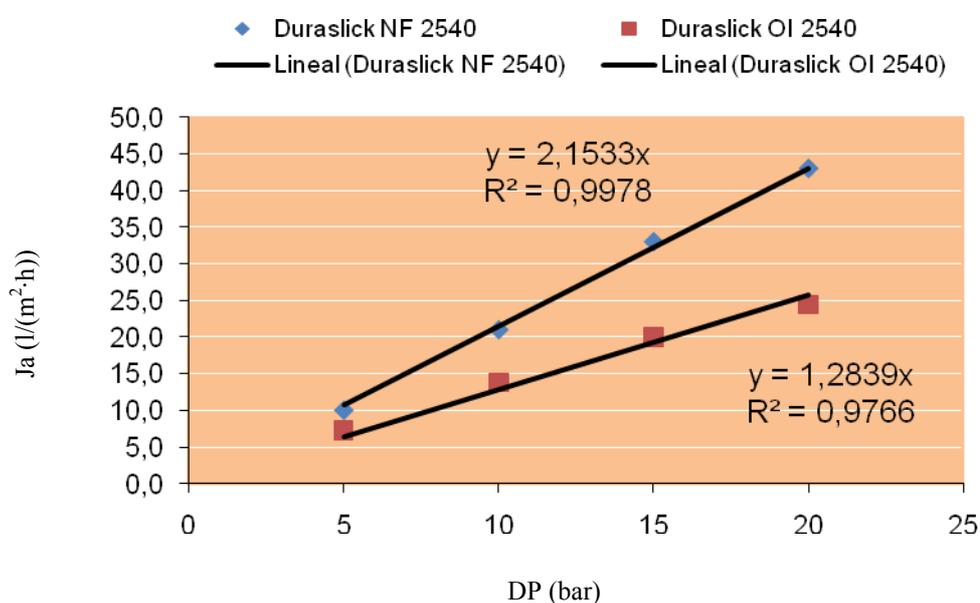


Figura 4.104. Permeabilidad al agua desionizada

Los valores de los coeficientes de permeabilidad obtenidos se muestran en la Tabla 4.22 para cada una de las membranas.

Tabla 4.22. Coeficiente de permeabilidad de las membranas ensayadas

Membrana	A (l/m²·h·bar)
Duraslick NF2540	2.15
Duraslick OI2540	1.28

4.5.2. Caracterización del agua alimento

Para la realización de los ensayos con membranas se tomó como agua de alimento el agua de salida del los dos SBR tal y como se describe en la Metodología (Apartado 3.3.5.). En la Tabla 4.23., se muestra la caracterización del agua homogeneizada de salida del SBR y entrada a la planta piloto de membranas.

Tabla 4.23. Caracterización del agua clarificada procedente del SBR (sin filtrar)

Parámetro	Salida SBR
pH	7.64
Conductividad (mS/cm)	10.652
Cl ⁻ (mg/l)	3426
SO ⁻² ₄ (mg/l)	1790
Ca ⁺² (mg/l)	250
Na ⁺ (mg/l)	1830
DQO (mg/l)	823

4.5.3. Ensayos con la membrana de nanofiltración

El procedimiento seguido durante el ensayo de nanofiltración fue el marcado en el Apartado 3.2.5 de la Metodología. Así pues, en la Figura 4.105, se puede observar la variación de la presión transmembranal (DP) a medida que aumenta el factor de concentración de volumen (FCV). Cabe destacar que para un FCV de 1 se estableció una DP de 5.5 bar, mientras que para mantener el mismo caudal de permeado se necesitó subir hasta 8.8 bar la DP cuando el FCV fue de 3.67.

La Figura 4.106., constata que la DP fue prácticamente constante con el tiempo para un determinado FCV y compara los valores de DP en función de la concentración de la alimentación.

Tras la nanofiltración del agua tratada biológicamente se procedió a la limpieza con agua de la membrana, observándose una permeabilidad al agua tras el lavado prácticamente igual a la inicial. Por tanto, no se observó ensuciamiento irreversible en la membrana.

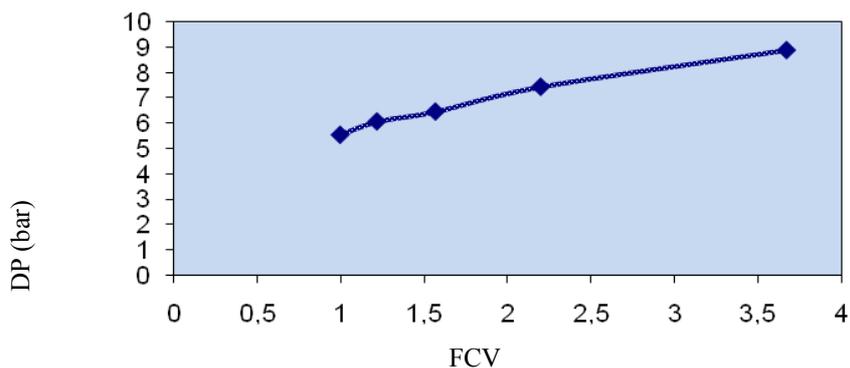


Figura 4.105. Variación de la DP con el FCV en el ensayo de NF

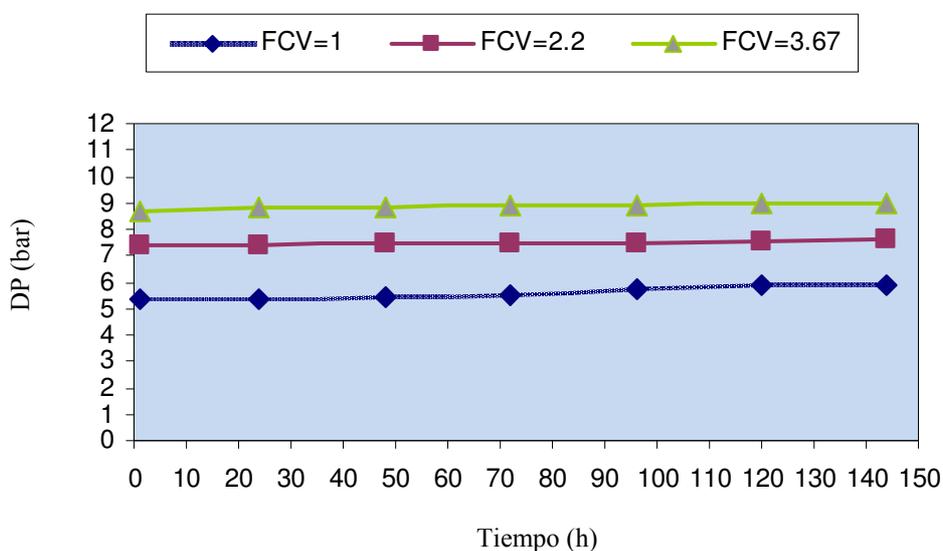


Figura 4.106. Variación del DP con el tiempo para FCV=1, FCV=2.2 y FCV=3.67 en el ensayo de NF

En la Figura 4.107, se puede observar la evolución de la conductividad del permeado con respecto al FCV a caudal de permeado de 45 l/h. En ella, se puede observar que el rechazo de conductividad aumenta a medida que el alimento se va concentrando, hasta valores del 46%. El bajo valor de rechazo de conductividad es debido al bajo rechazo que tienen éstas membranas de nanofiltración a los iones monovalentes, tales como los cloruros y sodios.

En el permeado se obtuvieron valores de turbidez nulos como cabía esperar. Así, se puede observar en la Figura 4.108 cómo el aspecto del permeado es totalmente transparente.

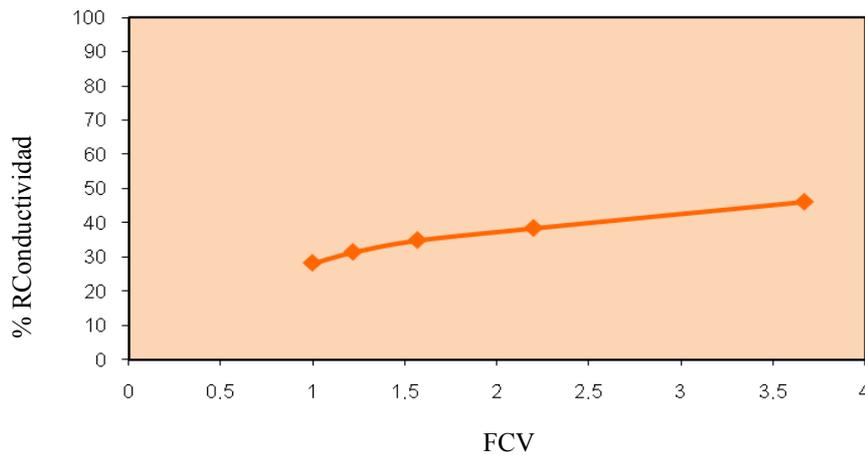


Figura 4.107. Variación del rechazo de la conductividad frente al FCV en el ensayo de NF



Figura 4.108. Aspecto del alimento y del permeado de la membrana de NF

En las Figuras 4.109, 4.110, se puede observar el rechazo de la membrana a los iones medidos, (sulfatos, cloruros, calcio y sodio) monovalente y divalente. En ellos se puede ver una zona claramente diferenciada la cual viene marcada por el $FCV=1.5$. Así pues, el rechazo de sulfatos es de un 85% para FCV menores a 1.5 y aumenta a 95% para FCV superiores.

En cuanto al ión calcio, se determinaron valores muy bajos de rechazo, ya que no llegaron al 70%. Ello indica que el mecanismo de separación por tamaño predomina sobre el mecanismo de separación por acción de carga eléctrica, el cual es mínimo.

También se ha considerado que el agua de partida posee una muy elevada concentración en iones.

Por otra parte, los iones cloruro presentan un rechazo de hasta un 32% a valores FCV menores a 1.5 bajando su retención drásticamente hasta el 14% para FCV superiores. Los iones cloruro se caracterizan por el elevado coeficiente de difusión y bajo radio iónico, lo cual facilita la transferencia de los mismos a través de la membrana. Además, el rechazo queda condicionado principalmente por el efecto Donnan, con el fin de respetar la electroneutralidad en ambos lados de la membrana [44], a este respecto algunos autores comentan incluso valores negativos de rechazo de los cloruros en sus aplicaciones [47].

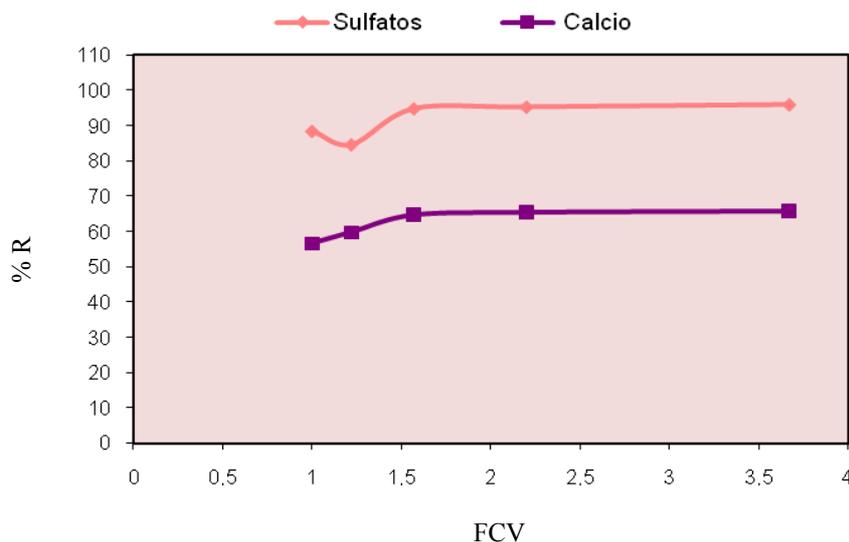


Figura 4.109. Variación del rechazo de iones sulfato y calcio frente al FCV en el ensayo de NF

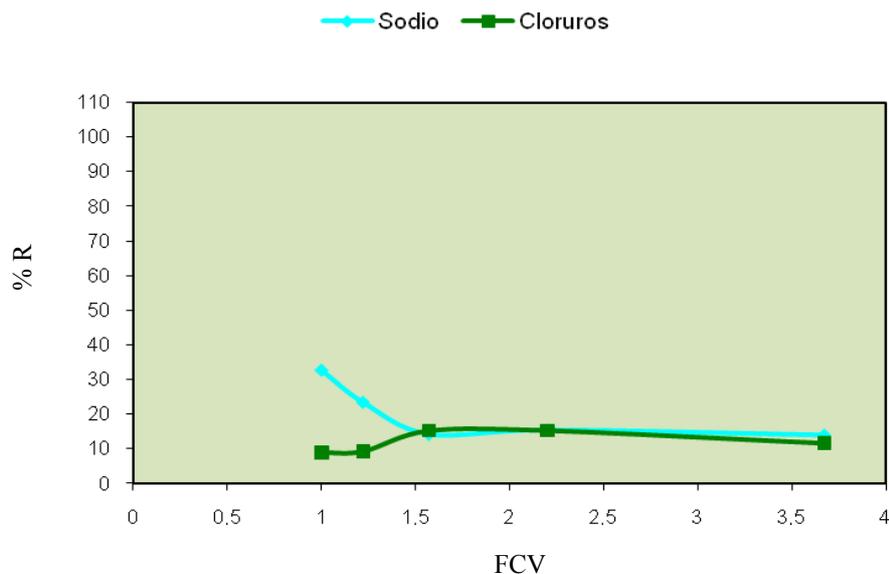


Figura 4.110. Variación del rechazo de iones cloruro y sodio frente al FCV en el ensayo de NF

El bajo rechazo de los iones sodio en valores de FCV menores de 1.5, puede ser debido a la necesidad de compensar la carga negativa causada por el menor rechazo de iones sulfato a estos valores de FCV.

En la Figura 4.111, se puede observar la variación del rechazo de DQO con el aumento del FCV. En ella se puede ver que el rechazo de DQO permanece más o menos constante alrededor del 97%.

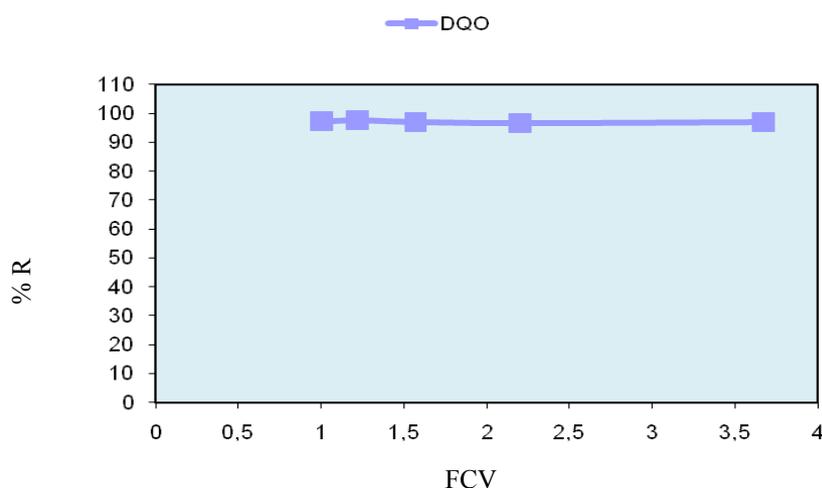


Figura 4.111. Variación del rechazo de DQO frente al FCV en el ensayo de NF

En la Tabla 4.24., se puede observar que, tras la aplicación de membranas de NF al agua procedente del clarificado del SBR del estudio E3, se reduce la concentración de iones sulfato, calcio y la concentración de DQO del vertido final, alcanzando valores de 110 mg/l SO_4^{-2} , 180 mg/l Ca^{+2} y 55 mg/l DQO. Sin embargo, no se logra disminuir suficientemente la conductividad (9.12 mS/cm), debido al bajo rechazo de iones monovalentes. Es por ello, que se decidió probar el tratamiento del agua del clarificado del SBR del estudio E3 con una membrana de ósmosis inversa.

Tabla 4.24. Comparación entre la calidad del agua de la planta para el tratamiento de pieles y el permeado de NF

Parámetros	Calidad del agua en planta W_p	Agua de permeado NF W_{NF}
SO_4^{-2} (mg/l)	35	110
Ca^{+2} (mg/l)	11	180
Na^+ (mg/l)	160	2055
Cl^- (mg/l)	89	3120
DQO (mg/l)	10	55
C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	176	9120

4.5.4. Ensayos con la membrana de ósmosis inversa

El procedimiento seguido durante el ensayo de ósmosis inversa fue el marcado en el Apartado 3.3.5 de Metodología. Así pues en la Figura 4.112., se puede observar la variación de la presión a medida que aumenta el factor de conversión para un caudal de permeado constante de 15 l/h. En este sentido, se pasó de 10.0 bar para un factor de concentración de volumen FCV=1, a 31.7 bar para un FCV=3.37. Además, para cada FCV (1, 1.58, 3.37) la presión fue aumentando con el tiempo (Figura 4.113.).

Tras el tratamiento con membranas de ósmosis inversa del agua tratada biológicamente se procedió a la limpieza con agua destilada de la membrana, recuperándose en un 96% la permeabilidad de la membrana. Por consiguientes no se apreció ensuciamiento irreversible de la membrana.

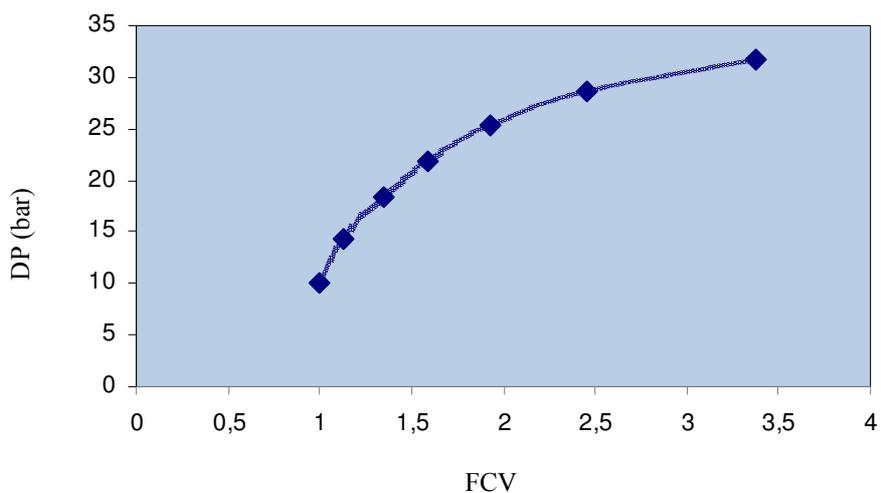


Figura 4.112. Variación de la DP con el FCV en el ensayo de OI

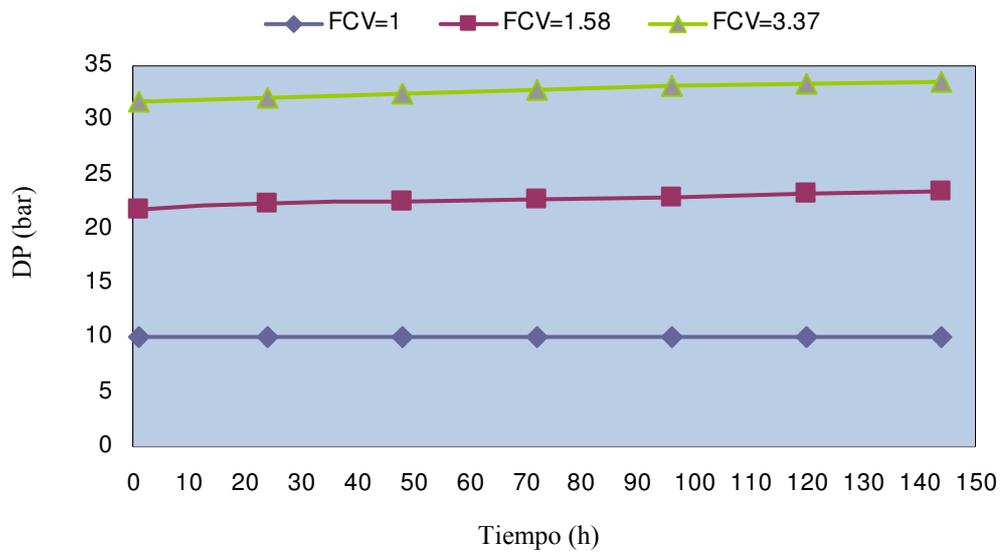


Figura 4.113. Variación del DP con el tiempo para FCV=1, FCV=1.58 y FCV=3.37 en el ensayo de OI

En la Figura 4.114, se puede observar la variación del rechazo de la conductividad con el FCV. En ella se observa que se alcanzan valores de un 99% de rechazo de conductividad, llegando a valores en el permeado de $137 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Como cabía esperar la turbidez del permeado fue nula. En la Figura 4.115., se puede observar una foto del permeado y del alimento de la membrana.

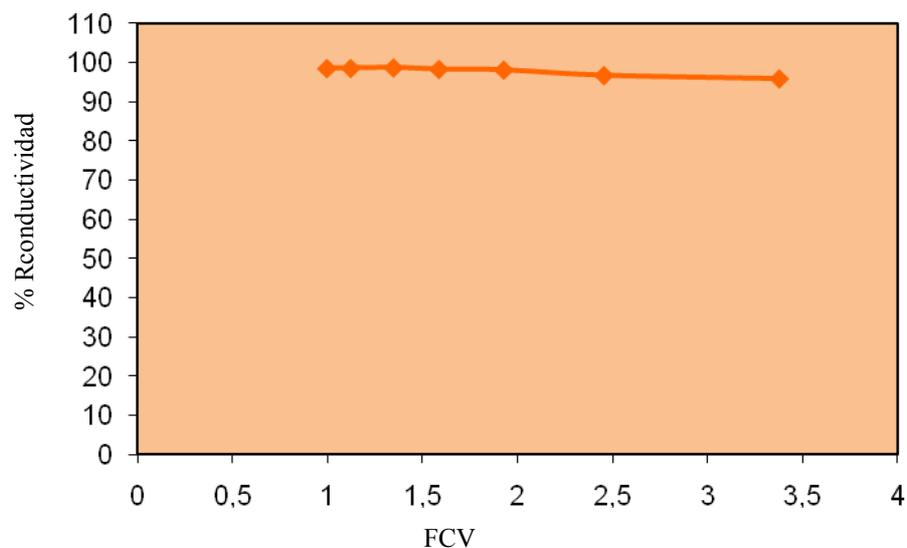


Figura 4.114. Variación del rechazo de la conductividad frente al FCV en el ensayo de OI

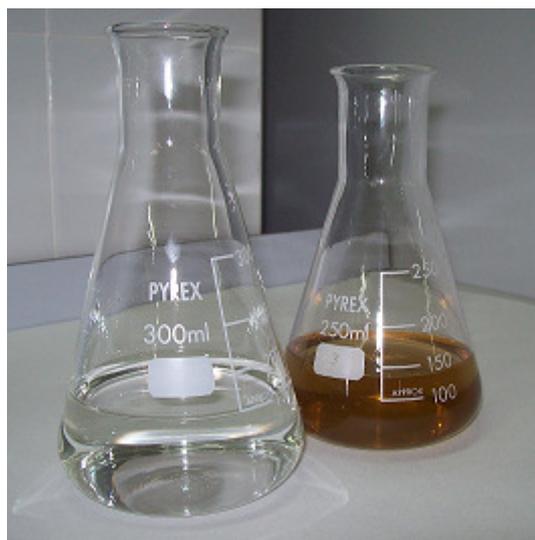


Figura 4.115. Aspecto del alimento y del permeado de la membrana de OI

En las Figuras 4.116. y 4.117., se puede ver la variación del rechazo de los iones divalentes y monovalentes conforme aumenta el FCV. En ellas se puede observar que el rechazo de los iones sulfato es prácticamente constante y alcanza valores muy próximos al 100%. El rechazo de iones calcio también es elevado y aumenta conforme se concentra el agua del alimento. Respecto a los iones monovalentes, los rechazos se encuentran en valores comprendidos entre un 95% y un 98%.

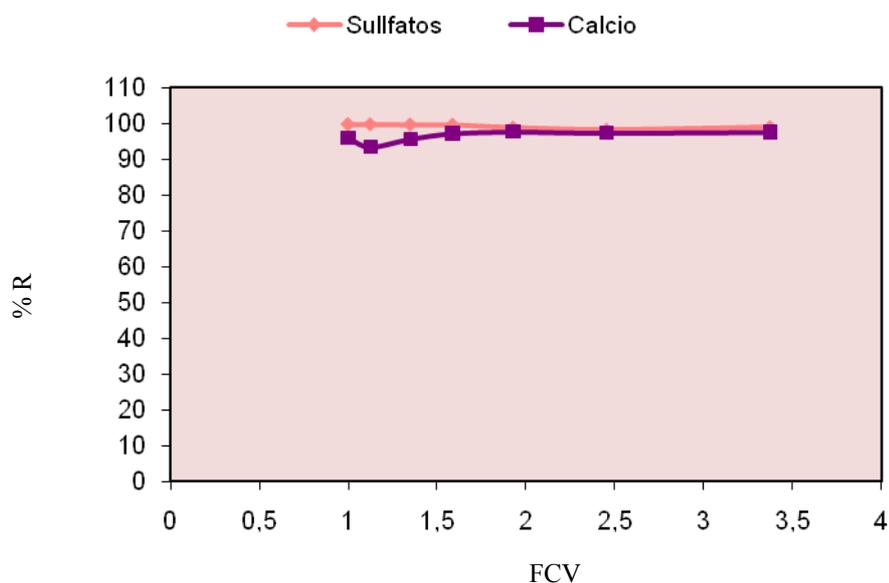


Figura 4.116. Variación del rechazo de iones sulfato y calcio frente al FCV en el ensayo de OI

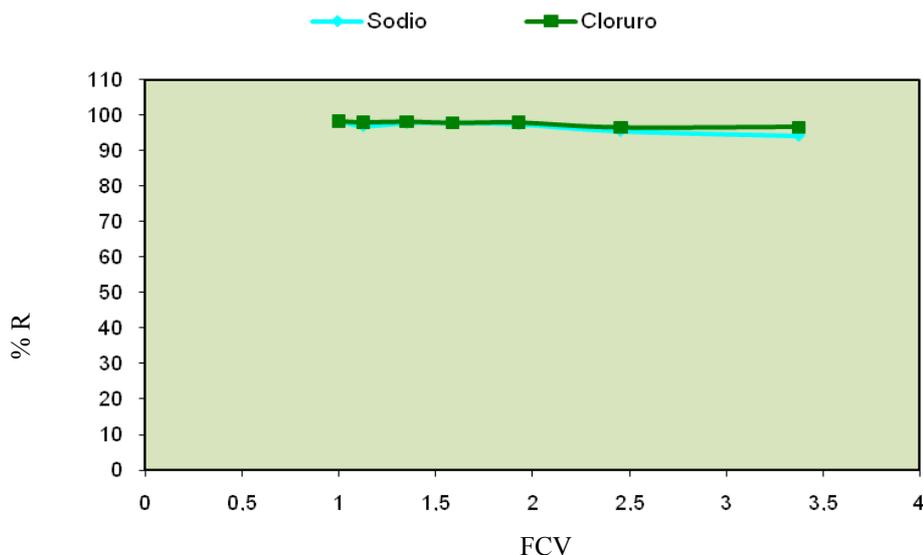


Figura 4.117. Variación del rechazo de iones cloruro y sodio frente al FCV en el ensayo de OI

En la Figura 4.118, se puede ver la variación del rechazo de la DQO con el FCV. La retención de la DQO, experimenta un aumento con el aumento de concentración de sales en el agua alimento llegando a valores de rechazo del 96%.

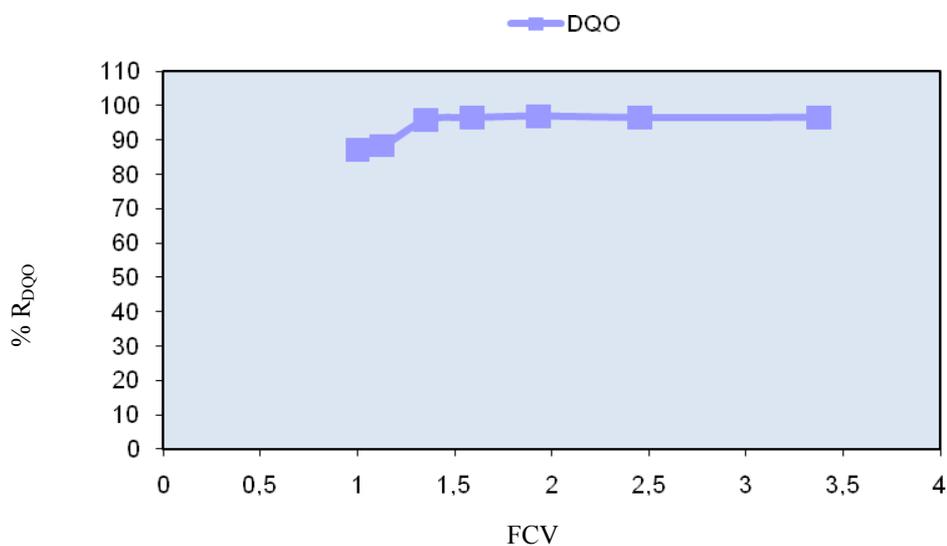


Figura 4.118. Evolución del rechazo de DQO frente al FCV en el ensayo de OI

Finalmente como resumen de este apartado, cabe comentar que la utilización de membranas para tratar el agua procedente del clarificado del SBR consigue la disminución en un porcentaje muy alto de la DQO y de sales del mismo.

Concretamente, es mucho más efectiva la utilización de membranas de OI, puesto que se consigue una reducción de conductividad y de iones superior al 90%.

Así pues, se podría pensar en utilizar el agua de permeado de la OI como agua para todo el proceso de curtidos puesto que la calidad final es muy parecida a la del agua de alimentación actual de la empresa, tal y como se recoge en la Tabla 4.25.

Tabla 4.25. Comparación entre el agua utilizada en planta para el tratamiento de pieles y el permeado de ósmosis inversa

Parámetros	Calidad del agua en planta Wp	Agua de permeado OI Woi
SO ₄ ⁻² (mg/l)	35	45
Ca ⁺² (mg/l)	11	14
Na ⁺ (mg/l)	160	168
Cl ⁻ (mg/l)	89	177
DQO (mg/l)	10	14
C (μS/cm)	176	255

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

En la presente Tesis Doctoral se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Tras el análisis de las diferentes corrientes residuales del proceso productivo de curtidos se concluye que las aguas residuales procedentes de los baños de remojo, pelambre, píquel y curtición son los baños que mayor contaminación aportan al agua residual (conductividad 40-60 mS/cm, DQO 10000-25000 mg/l, SO_4^{-2} 4000-6000 mg/l, ST 7000-9000 mg/l).
- En la aplicación de la reutilización directa de los baños residuales de pelambre en remojo se concluye que desde el punto de vista de calidad de la piel y de resistencias físicas el ensayo **óptimo** es **A50P50** (50% de agua de proceso 50% de baño de pelambre). El ensayo A25P75, sería válido de no ser por la irregularidad de los resultados de desgarro. Por otra parte, el ensayo A20P80, quedaría descartado debido a que podría causar un ataque a las fibras de la piel causando un hinchamiento alcalino, que dañaría las cadenas proteicas de la misma.
- En la aplicación de la reutilización directa de los baños residuales de píquel se concluye que desde el punto de vista de calidad de la piel y de resistencias físicas tanto el ensayo Pi9 (9°Bé) como el Pi14 (14°Bé) son válidos. En cambio, con el ensayo **Pi9** se contribuye en menor medida a la contaminación del agua residual global, considerándose así como el **óptimo**.
- En la aplicación de la reutilización directa a los baños residuales de curtición se concluye que desde el punto de vista de calidad de la piel y de resistencias físicas todos los ensayos realizados serían adecuados, lo que conduce a concluir que el baño de curtición se puede reutilizar sin problemas. De esta forma, el ensayo **óptimo** es el **A0C100**.

- La aplicación de la reutilización directa de los baños de recurtición, tintura y engrase para un solo artículo y de color negro **no es apta**, puesto que si bien se obtienen valores adecuados de resistencias, el cliente no aceptaría la piel debido a que no superaría los parámetros subjetivos de calidad.
- La aplicación de la reutilización directa, produce una disminución de la contaminación en el vertido de agua residual del 32.5% en DQO, 55.9% en SO_4^{-2} , 61.5% en ST y una reducción del Cr^{+3} del 99.3%.
- De los ensayos de optimización del tratamiento físico-químico, se concluye que todos los coagulantes probados son buenos para el tratamiento de aguas residuales de curtidos siendo los mejores el policloruro de aluminio (PA) y el cloruro férrico (CF). Pese a que el policloruro de aluminio se obtienen mejores resultados de depuración se optó por el cloruro férrico por su bajo coste.
- El pH de adición de coagulante óptimo se estableció en 9, que además coincidía con el pH adecuado para la precipitación del cromo trivalente.
- Del estudio de la variación de la concentración de floculante en los ensayos de optimización del tratamiento físico-químico se puede concluir que un aumento en dicha concentración no justifica una mejor depuración con lo que la concentración óptima del mismo es 4 mg/l.
- La aplicación del tratamiento físico-químico optimizado, produce una reducción de un 44.2% en la DQO, reducción de aproximadamente el 99% de Cr^{+3} y 28.5% en ST. Por otra parte, no se produce reducción de SO_4^{-2} ni de conductividad.

- De la aplicación de un proceso de fangos activos mediante un reactor biológico secuencial (SBR) a las aguas residuales procedentes del tratamiento físico-químico estudiando dos tiempos de retención hidráulico, se concluye que se pueden alcanzar en el efluente final valores de DQO de 500 mg/l para un TRH de 3 días lo que corresponde a unos rendimientos de depuración del 70-80% en DQO. Sin embargo, ambos casos existía un problema relacionado con la sedimentación de los sólidos en suspensión, debido a las dificultades de floculación producida por la variabilidad de la conductividad del agua de entrada.
- Se obtuvieron, además, valores de DQO de 500 mg/l, tanto si se utilizaba agua de entrada tratada físico-químicamente como si no. En ambos casos se produce una mala decantabilidad del floculo de ahí que los rendimientos de depuración sean parecidos. No se produce nitrificación en ninguno de los dos casos a pesar de la elevada edad de fango.
- La reducción del pH del agua residual de entrada al SBR, mejora el rendimiento de eliminación de DQO hasta 82-85% tanto en un reactor como en el otro, siendo más estable el funcionamiento del reactor con agua de entrada tratada físico-químicamente. Aunque sigue sin producirse nitrificación, esta reducción de pH favorece la mayor actividad de las células microbianas.
- La aplicación de la nanofiltración al clarificado del SBR produce una disminución en la DQO final del 97%, entre un 85% y un 95% en SO_4^{-2} y un 46% en conductividad. El bajo valor de reducción de la conductividad es principalmente debido a la baja retención de la membrana de nanofiltración a los iones monovalentes (Cl^- y Na^+). Por consiguiente, la calidad del permeado no es suficiente para su reutilización en el proceso industrial.

- La aplicación de la ósmosis inversa reduce la DQO en un 96%, eliminando las sales tanto monovalentes como divalentes en un 95-100%. Por tanto, se obtiene así un permeado con suficiente calidad como para ser utilizado como agua de alimento del proceso productivo de curtidos.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Adzet Adzet, J.M^a. Química de tenería.
- [2] Salmeron, J. Generación y tratamiento de residuos en la industria del curtido de valencia. Confederación Empresarial Valenciana, pp. 20-40, 1995.
- [3] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Draft Best Available Techniques Reference Document on the Tanning of Hide and Skins. European Commission, pp. 113-115, January 2001.
- [4] Bes Piá, M.A. Reutilización de aguas residuales de la industria textil aplicando conjuntamente tratamiento físico-químico y procesos de membrana, 2003.
- [5] Coloma, J.M. Optimización de las depuradoras físico-químicas. Revista de Química Textil, num. 137, pp. 31-40, Abril 1998.
- [6] López-Ramírez, J.A.; Sales, D.; Quiroga, J.M. Optimización de tratamientos físico-químicos. Ensayos de laboratorio. Tratamiento de Aguas Residuales, pp. 151-156, Febrero 2000.
- [7] Annual Book of ASTM Standars. Vol. 11.02 Water (II). Philadelphia, 1996.
- [8] Suthanthararajan, R.; Chitra, K.; Ravindranath, E.; Umamaheswari, B.; Ramesh, T. Anaerobic treatment of tannery wastewater with sulfide removal and recovery of sulfur from wastewater and biogas. Journal of the American leather chemists association 99 (2), pp. 67-72, 2004.
- [9] Artiga, P., Ficara, E.; Malpei, F.; Garrido, J.M., Méndez, R. Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane biorreactor. Desalination, 179 (1-3), pp. 161-169, 2005.
- [10] Scholz, W.G.; Rouge, P.; Bódalo, A.; Leitz, U. Desalination of mixed tannery effluent with membrane bioreactor and reverse osmosis treatment. Environmental Science and Technology 39 (21), pp. 8505-8511, 2005.
- [11] Munz, G.; Gori, R.; Cammilli, L.; Lubello, C. Characterization of tannery wastewater and biomass in a membrane bioreactor using respirometric analysis. Bioresource Technology, 99 (18), pp. 8612-8618, 2008

- [12] Gonçalves, I.C.; Penha, S.; Matos, M.; Rute, A.; Franco, F y Pinheiro, H. Evaluation of an integrated anaerobic/aerobic SBR system for the treatment of wool dyeing effluents, *Biodegradation* 16, pp. 81-89, 2005.
- [13] Özer Çınara, Semra Yasara, Metin Kertmena, Kevser Demirözb, Nevzat Özgü Yigit y Mehmet Kitis, Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor, *Process Saf. Environ. Protection* 86, pp. 455–460, 2008.
- [14] Shaw, C.B.; Carliell, C.M. y Wheatley, A.D. Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors, *Water Res.* 36, pp. 1993–2001, 2002.
- [15] Melgoza, R. Ma.; Cruz, A. y Buitrón, G. Anaerobic/aerobic treatment of colorants presents in textile effluents, *Water Science and Technology* 50 (2), pp. 149-155, 2004.
- [16] Vargas, A.; Soto, G.; Moreno, J. y Buitrón, G. Observer-based time-optimal control of an aerobic SBR for chemical and petrochemical wastewater treatment, *Water Science and Technology.* 42 (5-6), pp. 163-170, 2000.
- [17] Chiavola, A.; Baciocchi, R.L.; Gavasci, R.; Sirini, P. Aerobic biodegradation of 3-chlorophenol in a sequencing batch reactor: effect of cometabolism. *Water Science and Technology.* 50 (10), pp. 235-242, 2004.
- [18] Kulikowska, D.; Klimiuk, E. y Drzewicki, A. BOD5 and COD removal and sludge production in SBR working with or without anoxic phase. *Bioresource Technology* 98 (7), pp. 1426-1432, 2007
- [19] Torrijos, M.; Moletta, R. Winery wastewater depollution by sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, 35 (1), pp. 249-257, 1997.
- [20] Thanikal, J.V.; Torrijos, M.; Sousbie, P. y Delgenes, J.P. Characterization of the activated sludge and of the operating conditions of six SBR treating dairy effluent and operated at industrial scale. *Water Science and Technology*, 55 (7), pp. 55-63, 2007.
- [21] Li, X.J.; Zhang, R.H. Aerobic treatment of dairy wastewater with sequencing batch reactor systems. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 25 (2), pp. 103-109, 2002.

- [22] Murat, S.; Ates, E.; Tasli, R. y Orhon. Sequencing batch reactor treatment of tannery wastewater for carbon and nitrogen removal. *Water Science and Technology*, 46 (9), pp. 219-227, 2002.
- [23] Tunay, O.; Kabdasli, I. y Gun, O. Sequencing batch reactor treatment of leather tann. *Fresenius Environmental Bulletin* 13 (10), pp. 945-950, 2004.
- [24] Murat, S.; Insel, G.; Artan, N. y Orhon, D. Performance evaluation of SBR treatment for nitrogen removal from tannery wastewater. *Water Science and Technology*, 53 (12), pp. 275-284, 2006.
- [25] Pinnekamp, J. y Friedrich, H. *Membrane technology for waste water treatment*, 2006.
- [26] Mulder, M. *Basic Principles of membrane technology*. Kluwer Academic, Dordrecht, 1996.
- [27] Lora, J., Sancho M., Soriano E. *Desalación de Aguas*, Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Ed. UPV. 2002.162, pp. 37-70, 2002.
- [28] Bjarne, N. *Developments in membrane technology for water treatment*. *Desalination* 153, pp. 355-360, 2002.
- [29] Álvarez, R. y colaboradores, *Aplicaciones de Nanofiltración*, Ingeniería Química, vol. 29, nº336, pp. 183-197, 1997.
- [30] Bernaola, P. *Membranas de nanofiltración para producción de agua potable*, Ingeniería Química, junio 1995, pp. 85-89. Ponencia presentada en el IV Congreso de Ingeniería Ambiental, Bilbao 22-24, marzo 1995.
- [31] Visser, T. et al. *The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration*. *Desalination*. Vol. 140, pp. 79-86, octubre 2001.
- [32] Belkacem, M.; Bensadok, K.; Refes, A.; Charvier, P.M.; Nezzal, G.; *Water produce for pharmaceutical industry: role of reverse osmosis stage* *Desalination*, Vol. 221, Issues 1-3, pp. 298-302, March 2008.

- [33] Bódalo, A.; Gómez, J.L.; Gómez, E.; Máximo, M.F. y Hidalgo A.M. Reverse osmosis for the removal of pollutants from aqueous Solutions. 8th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Environmental Engineering, pp. 218, 1999.
- [34] Bódalo, A.; Gómez, J.L.; Gómez, E.; León, G. and Tejera, M. Reducción del contenido de cianuro en efluentes industriales por ósmosis inversa mediante membranas de polietersulfona sulfonada, International Conference on Environmental Engineering 99ICEE, pp. 159-160, 1999.
- [35] Bódalo, A.; Gómez, J.L.; Gómez, E.; León, G. and Tejera, M. Disminución de contaminantes en efluentes industriales por ósmosis inversa. Aplicación al tratamiento de corrientes con sulfato amónico. Libro Homenaje al Profesor Doctor Joaquín Moreno Clavel. SSPUM, pp. 157-177, 1999.
- [36] [45] Ozaki, H.; Sharma, K.; Saktaywin, W. Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters. *Desalination*, vol. 144, pp. 287-294, 2002.
- [37] Jolanta Bohdziewicz, Ewa Sroka. Treatment of wastewater from the meat industry applying integrated membrane systems *Process Biochemistry*, Volume 40, Issues 3-4, pp. 1339-1346, March 2005.
- [38] S. Sridhar, Aniket Kale, A. A. Khan. Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent *Journal of Membrane Science*, Vol. 205, Issues 1-2, pp. 83-90, August 2002.
- [39] Lauren F. Greenlee, Desmond F. Lawler, Benny D. Freeman, Benoit Marrot, Philippe Moulin. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges *Water Research*, Volume 43, Issue 9, pp. 2317-2348, May 2009.
- [40] Cortese, B y Drioli, D. Ultrafiltración processes for pollution control and chemical reuse in the tanning industry. *Desalination*, vol.34, pp. 131-139, 1982.
- [41] Collivignarelli, C.; Barducci, G. Waste recovery from the tannery industry. *Waste Management & Research*, 2, pp. 265-278, 1984.

- [42] Cassano, A.; Drioli, E.; Molinari, R. Recovery and reuse of chemicals in unhairing, degreasing and chromium tanning processes by membrane. *Desalination*, vol. 133, pp. 251-261, 1997.
- [43] Mendoza, J.A. Aplicación de la ultrafiltración al tratamiento de las aguas residuales de apelmbrado en una industria de curtidos. Análisis y selección del protocolo de limpieza de las membranas. 2000.
- [44] Gilron, J.; Gara, N.; Kedem, O. Experimental analysis of negative salt rejection in nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, vol. 185, pp. 223-236, 2000.
- [45] Tanninem, J.; Nyström, M. Separation of ions in acidic conditions using nanofiltration. *Desalination*, vol. 147, pp. 295-299, 2002.
- [46] Qin, J.; Htun Oo, M. Effect of feed pH on permeate pH and ion rejection under acidic conditions in nanofiltration process. *Journal of Membrane Science*, vol. 232, pp. 153-159, 2004.
- [47] Hagemeyer, G.; Gimbel, R. Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values. *Desalination*, vol. 117, pp. 247-256, 1998.
- [48] Mohammad, A.W.; Takriff, M. S. Predicting flux and rejection of multicomponent salts mixture in nanofiltration membranes. *Desalination*, vol. 157, pp. 105-111, 2003.
- [49] Szok, S.; Patzay, G.; Weiser, L. Characteristics of thin-film nanofiltration membranes at various pH-values. *Desalination*, vol. 151, pp. 123-129, 2002.
- [50] Taleb-Ahmed, M.; Taha, S. (2002). The influence of physic.chemistry on the retention of chromium ions during nanofiltration. *Desalination*, vol. 145, pp. 103-108.
- [51] Scholz, W.; Lucas. Techno-economic evaluation of membrane filtration for the recovery and re-use of tanning chemicals. *Water Research*, vol 37, pp. 1859-1867, 2003.
- [52] Ortega, L.M.; Lebrun, R. Application of nanofiltration in the recovery of chromium (III) from tannery effluents. *Separation and Purification Technology*, vol. 44, pp. 45-52, 2005.

- [53] Cassano, a.; Della Pietra, L. An integrated membrane process for the recovery of chromium salts from tannery effluents. Institute on membrane technology, ITM-CNR. University of Calabria, 2006.
- [54] R. Suthanthararajan, E. Ravindranath, K. Chitra, B. Umamaheswari, T. Ramesh, S. RAjamani. Membrane application for recovery and reuse of water from treated tannery wastewater. *Desalination*, 164 pp. 151-156, 2004.
- [55] Determinación de sólidos en suspensión totales y sólidos volátiles orgánicos apartado 2540 - D del Standard Methods, pp. 2-83, 2-85.
- [56] Medida de sulfatos, apartado 4500-SO42- C del Standard Methods, pp. 4-230.
- [57] Medida de sulfuros, apartado 4500-S2- A del Standard Methods pp. 4-223.
- [58] Calidad del agua. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno. Método del Dicromato, UNE 77-004-89.
- [59] Determinación de la tracción del cuero para empeine, UNE EN ISO 59-005-94, o bien, ISO 3376:1976.
- [60] Determinación del desgarro del cuero para empeine, UNE 59-024-83, o bien ISO 3377.
- [61] Determinación de la elasticidad del cuero para empeine, UNE 59-025-83, o bien ISO 3379.
- [62] Roig, M.; Martínez, M.A.; Segarra, V.; Ferrer, J.; Nieto, J.A.; García-Espantaleón, A.; Gandía, F. Recirculación de baños de curtición en la industria de curtidos. Proyecto Life 00 ENV/E/000498.
- [63] Raghava, J.; Balasubramanian, E.; Padmalatha, C. and Unni, B. Recovery and reuse of chromium from semichrome liquors. *American Leather Chemists Association*, 97 (3), pp.106-113, 2002.
- [64] Aragonés-Beltrán, P.; Mendoza-Roca, J.A.; Bes-Piá, A.; Gracia-Melón, M.; Parra-Ruiz, E. Application of multicriteria decision análisis to jar-test results for Chemicals selection in the physical-chemical treatment of textile wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 164, pp. 288-295, 2009.

- [65] Jiménez J. Microbiología de la depuración mediante fangos activos. EGEVASA, 1998.
- [66] Ganesh, R.; Balaji, G. y Ramanujam, R.A. Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor- Respirometric Assessment. *Bioresource Technology*. 97, pp. 1815-1821, 2006.
- [67] Karahan Ö.; Dogruel, S.; Dulekgurgen, E. y Orhon, D. COD fractionation of tannery wastewaters-particle size distribution, biodegradability and modeling. *Water Research* 42, pp. 1083-1092, 2008.
- [68] Martínez, M.A.; Ferrer, J.; Cambra, D.; Carbonell, L.; Segarra, V. Aplicación de bioensayos respirométricos en aguas de tenerías. *Asociación Química Española de la Industria del Cuero*. 61 pp.11-18, 2010.

NOTACIÓN

NOTACIÓN

ΔP	diferencia de presiones entre las dos caras de la membrana
$\Delta \pi$	diferencia de presiones osmóticas entre las dos caras de la membrana
A	coeficiente de permeabilidad de membrana al disolvente
A0P100	0% agua osmotizada 100% baño residual de cromo
A20P80	20% agua osmotizada 80% baño residual de pelambre
A25P75	25% agua osmotizada 75% baño residual de pelambre
A25P75	25% agua osmotizada 75% baño residual de cromo
A25T75	25% agua osmotizada 75% baño residual de recurtición, tintura y engrase
A50C50	50% agua osmotizada 50% baño residual de cromo
A50P50	50% agua osmotizada 50% baño residual de pelambre
A50T50	50% agua osmotizada 50% baño residual de recurtición, tintura y engrase
A75T25	75% agua osmotizada 25% baño residual de recurtición, tintura y engrase
A_{membrana}	área activa de la membrana
C_a	concentración del componente en el alimento
C_F	concentración de soluto en el alimento
CF	FeCl ₃ (cloruro férrico)
CF	factor de concentración
C_m	carga másica
C_p	peso de Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O
C_p	concentración del componente en el permeado
C_R	concentración del soluto en el rechazo
DBO ₅	demanda biológica de oxígeno
DQO	demanda química de oxígeno
E1	estudio para la determinación del tiempo de retención hidráulico
E2	estudio de la eliminación del tratamiento físico-químico previo
E3	estudio del efecto de la reducción del pH
ED	electrodialisis
F144	Flodal 144 (Diciandiamida formaldehído, bajo contenido en amoníaco)
FCV	factor de concentración de volumen
FQ	tratamiento físico-químico
Fsand,	valores mínimos de desgarró y elasticidad permitidos
Ja	flux al agua destilada
M	frecuencia del ciclo
MEB	microscopia electrónica de barrido
MF	microfiltración
NF	nanofiltración
OI	ósmosis inversa
P_1	peso de fósforo teórico
P_2	peso de fósforo presente en el agua de alimentación
PA	Flocusol PA18 (policloruro de aluminio)

PAN	poliacrilonitrilo
PES	polietersulfonas
PG	permeación de gases
Pi14	baño de píquiel reutilizado ajustado a 14°Bé
Pi5	baño de píquiel reutilizado ajustado a 5°Bé
Pi9	baño de píquiel reutilizado ajustado a 9°Bé
PRFV	poliéster reforzado con fibra de vidrio
PS	polisulfonas
PV	preevaporación
PVDF	polifluoro de vinilideno
Qe	caudal alimento
Qp	caudal de purga
Qp	caudal de permeado
R	índice de retención o factor de rechazo de un componente:
R1	reactor biológico 1
R2	reactor biológico 2
RIV	ratio de intercambio de volumen
RTLL	ratio de tiempo de llenado
RZ	Flodal RZ (Diciandiamida formaldehido, alto contenido en amoniaco)
SBR	reactor secuencial discontinuo
SI	sólidos inorgánicos
SO	sólidos orgánicos
SS	sólidos en suspensión
SSLM	sólidos en suspensión en el licor de mezcla
SST	sólidos en suspensión totales
SSV	sólidos en suspensión volátiles
ST	sólidos totales
STD	sólidos totales disueltos
T_C	tiempo de duración de cada ciclo
t_e	fase de reposo
TKN	nitrógeno Kjeldhal
t_{II}	fases de llenado, reacción, sedimentación, vaciado y reposo
T_{op}	temperatura de operación
t_{op}	tiempo de operación
t_r	fase de reacción
TRH	tiempo de retención hidráulico
t_s	fase de sedimentación
Tstand	valores mínimos de tracción permitidos
t_v	fase de vaciado
UF	ultrafiltración
V_0	volumen del licor mezcla en el reactor tras la fase de vaciado
V_{30}	volumen de fango sedimentado a los 30 minutos

V_a	volumen de alimentación
V_F	volumen de agua residual que se añade en la fase de llenado de ciclo
V_i	volúmenes del alimento menores que el V_t
V_S	volumen que ocupa el fango sedimentado
V_T	volumen total de reacción
V_t	volumen inicial de alimento
W_{NF}	agua de permeado de la nanofiltración
W_{OI}	agua de permeado de la ósmosis inversa
W_p	agua en planta
X_T	concentración de microorganismos
θ_A	edad del fango aerobia
θ_E	edad del fango efectiva
θ_X	edad del fango.

RESUMEN

Título: “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”

Resumen

En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado la reducción de la contaminación en el agua residual de una empresa de curtidos. Para ello, se ha realizado una caracterización de las aguas residuales de tenería, con el fin de detectar las fases del proceso que producen mayor cantidad de contaminación. Tras ello, se han realizado ensayos de reutilización de agua residual de pelambre en la fase de remojo y las reutilizaciones directas de los baños de píquela, curtición y recurtición, tintura y engrase. Para cada una de estas acciones se evaluaron tanto la calidad final de los efluentes como las características de las pieles procesadas tras la reutilización de los baños residuales.

Para las aguas residuales globales se ha estudiado la optimización del tratamiento físico-químico mediante ensayos de coagulación-floculación (*jar test*) con distintas concentraciones de coagulantes y floculante y diferentes valores de pH de adición. Tras el tratamiento físico-químico se ha evaluado a nivel de laboratorio la aplicación de un tratamiento biológico secuencial (SBR). Para ello se ha estudiado la influencia del tiempo de retención hidráulico, las características de la corriente alimento (agua del tanque de homogenización ó agua tras el tratamiento físico-químico) y la variación del pH del agua alimento en el rendimiento de depuración. Se trata de un proceso biológico difícil de aplicar debido a la alta conductividad del agua residual y a la variabilidad de sus características. Por último, se ha tratado el agua procedente del SBR mediante membranas, comparando el comportamiento de la membrana de nanofiltración con la membrana de ósmosis inversa en plantas de laboratorio.

Los resultados demuestran que la combinación entre una reutilización de baños residuales, el tratamiento físico-químico, el tratamiento mediante reactor biológico secuencial y un proceso de membranas permite la reducción de la contaminación en la industria de curtidos, obteniéndose un efluente de suficiente calidad como para ser reutilizado (DQO 14mg/l, Ca^{+2} 14 mg/l, Na^+ , SO_4^{-2} 45 mg/l y Cl^- 177mg/l).

RESUM

Títol: "Estudi experimental de minimització de la contaminació d'efluents de la indústria de curtits aplicant reutilització de banys residuals i tractaments amb processos de membrana i biològics"

Resum

En la present Tesi doctoral s'ha estudiat la reducció de la contaminació en l'aigua residual d'una empresa de curtits. Per a això, s'ha realitzat una caracterització de les aigües residuals de adoberia, per tal de detectar les fases del procés que produeixen major quantitat de contaminació. Després d'això, s'han realitzat assajos de reutilització d'aigua residual de pelat en la fase de remull i les reutilitzacions directes dels banys de piquelat, adobat i recurtición, tintura i greixatge. Per a cadascuna d'aquestes accions es van avaluar tant la qualitat final dels efluents com les característiques de les pells processades després de la reutilització dels banys residuals.

Per a les aigües residuals globals s'ha estudiat l'optimització del tractament físic-químic mitjançant assajos de coagulació-floculació (*jar test*) amb diferents concentracions de coagulants i floculant i diferents valors de pH d'adició. Després del tractament físic-químic s'ha avaluat a nivell de laboratori l'aplicació d'un tractament biològic seqüencial (SBR). Per això s'ha estudiat la influència del temps de retenció hidràulic, les característiques del corrent aliment (aigua del tanc d'homogeneïtzació o aigua després del tractament físic-químic) i la variació del pH de l'aigua aliment en el rendiment de depuració. Es tracta d'un procés biològic difícil d'aplicar a causa de l'alta conductivitat de l'aigua residual i la variabilitat de les seves característiques. Finalment, s'ha tractat l'aigua procedent del SBR mitjançant membranes, comparant el comportament de la membrana de nanofiltració amb la membrana d'òsmosi inversa en plantes de laboratori.

Els resultats demostren que la combinació entre una reutilització de banys residuals, el tractament físic-químic, el tractament mitjançant reactor biològic seqüencial i un procés de membranes permet la reducció de la contaminació en la indústria de curtits, obtenint un efluent de suficient qualitat com per ser reutilitzat (DQO 14mg/l, Ca⁺² 14 mg/l, Na⁺, SO₄⁻² 45 mg /l i Cl⁻177mg/l).

ABSTRACT

Title: "Experimental study of minimizing pollution of effluents from the tanning industry using wastewater reuse and treatments of membrane and biological processes"

Abstract

The present Doctoral Thesis has studied the contamination reduction of wastewater in a tannery company. To achieve that, a water characterization of tannery wastewaters has been carried out in order to detect which stages of the process produce the biggest amount of contamination. After that, there were performed several tests of "unhairing" wastewater reuse on the "soaking" phase and direct reuses from "pickling" baths, tannery and re-tannery, and greasing. On each one of these actions, there were evaluated both the final quality of the effluents and the characteristics of the processed leathers after the wastewater reuse.

For the global wastewaters, optimization of the physical-chemical treatment was studied by means of coagulation-flocculation tests ("*jar-test*") with different concentrations of coagulants and flocculants and also varying the values of PH. After the physical-chemical treatment it was evaluated, at a laboratory level, the addition of a biological sequential treatment (SBR). To do that, it was studied the influence of the hydraulic retention time, the characteristics of the feeding current (homogenization tank water or water after the physical-chemical treatment) and the variation of the feeding water PH on the treatment performance. It is a biological process very difficult to apply due to the high conductivity of the wastewater and the variability of its characteristics. Finally, the water coming from the SBR was treated with membranes, comparing the performance of nanofiltration membranes with reverse osmosis membranes on laboratory plants.

The results prove that the combination of the wastewaters reuse, the physical-chemical treatment, the biological sequential reactor treatment and a process of membranes, makes possible the reduction of contamination in tannery industries, obtaining furthermore, an effluent with enough quality to be reuse (DQO 14mg/l, Ca^{+2} 14 mg/l, Na^+ , SO_4^{-2} 45 mg/l y Cl^- 177mg/l).

