



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CAMPUS MORELOS

“REMOCIÓN DEL ACEITE EMULSIFICADO EN AGUAS  
RESIDUALES DE REFINERÍAS MEDIANTE SU  
DESESTABILIZACIÓN Y FLOTACIÓN CON AIRE DISUELTO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA  
(AMBIENTAL)

P R E S E N T A :  
I. Q. MARÍA MAGDALENA VILLALOBOS NAVARRO

DIRIGIDA POR: DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

JIUTEPEC, MORELOS

Noviembre, 2005





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres  
Hilaria y Heraclio

A mis hermanos:  
Ricardo, Ernesto, Cakio, Carmen y Adrián

A mis sobrinos  
Andrea y Leo



## RECONOCIMIENTOS



Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a mi directora de tesis, la Dra. Petia Mijaylova Nacheva. Así mismo agradezco a Ma. de los Angeles Farfan, Beatriz Peña y Victor Domínguez quienes participaron de manera muy activa en el desarrollo experimental. Gracias también a los chicos de planta piloto Armando y Jaquelin. Al maestro Antonio Bada por su apoyo incondicional.

Gracias a mis amigos de siempre Vicky, Angeles, Pedro, Lalo, Adriana, Oscar.

Gracias a mis amigos de Cuernavaca, Josefina, Pedro, Adriana, Nadia, Luis Carlos, Franck, Valeria, Victor Manuel, Leonidas, Marisela, José Cruz, Juan García, Chayo, Yesenia, Erick Bandala, Finalmente agradezco a todo el personal de la Subordinación de Tratamiento de Aguas Residuales muy especialmente al M. I. Luciano Sandoval Yoal y a la Dra. Maribel Sánchez y en general a todas las personas que de distintas maneras intervinieron en el desarrollo de este trabajo.

A mis nuevos amigos Pati, Mari y Daniel.

Muchas Gracias

## AGRADECIMIENTO ESPECIAL

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca-crédito  
otorgada para realizar los estudios de maestría.

## ÍNDICE

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. MARCO TEÓRICO</b>	<b>5</b>
1.1 Estado del arte	5
1.2 El agua en la refinación del petróleo	7
1.2.1 La refinación del petróleo	7
1.2.2 Uso del agua en los procesos de refinación	8
1.2.3 Tipos y tratamiento de efluentes generados en una refinería	11
1.3 La flotación con aire disuelto (DAF)	14
1.3.1 Antecedentes históricos	14
1.3.2 Sistemas de flotación	14
1.3.3 Mecánica de la flotación con aire disuelto	16
1.3.4 Factores que influyen en el proceso DAF	19
1.4 Rompimiento de la emulsión de aceite en agua	21
1.4.1 Presencia del aceite en agua	21
1.4.2 Resolución de una emulsión aceite-agua	23
1.4.3 Mecanismos de coagulación	23
1.4.4 Mecanismo de floculación	25
1.4.5 Coagulantes y floculantes	25
<b>2. METODOLOGÍA</b>	<b>33</b>
2.1 Muestreo y caracterización del agua residual	33
2.2 Selección del desestabilizante de aceite emulsificado y dosis óptimas	36
2.2.1 Pruebas de jarras	36
2.2.2 Selección preliminar de los desestabilizantes	38
2.2.3 Determinación de la mejor alternativa para el rompimiento de la emulsión	39

---

2.2.4 Evaluación de la remoción del aceite	39
2.3 Pruebas de flotación con aire disuelto	40
2.3.1 Diseño experimental	40
2.3.2 Descripción del equipo de flotación	42
2.3.3 Metodología de las pruebas de recirculación y presión	42
2.3.4 Pruebas de variación de temperatura	44
2.3.5 Medición de turbiedad, pH, temperatura, demanda bioquímica de oxígeno y grasas y aceites.	45
<b>3. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN</b>	<b>47</b>
3.1 Caracterización del agua residual	47
3.2 Selección de la dosis óptima de coagulante-floculante	48
3.2.1 Selección preliminar de los desestabilizantes	48
3.2.2 Optimización de pH	52
3.2.3 Dosis óptima con los reactivos orgánicos (polielectrolitos)	52
3.2.4 Dosis óptima con reactivos inorgánicos (coagulantes minerales)	53
3.2.5 Combinaciones de los reactivos inorgánicos con los reactivos orgánicos	56
3.2.6 Comparación y costo de las alternativas de reactivos	59
3.2.7 Discusión de los resultados con las pruebas de jarras	60
3.3 Pruebas de flotación con aire disuelto	62
3.3.1 Dosificación del reactivo	62
3.3.2 Pruebas experimentales	63
3.3.3 Evaluación del diseño experimental de flotación (Análisis estadístico de variancia)	64
3.3.4 Efecto de la temperatura en las pruebas de flotación	79
3.3.5 Selección de las condiciones óptimas de operación	80
3.3.6 Discusión de los resultados en las pruebas de flotación con aire disuelto	81

---

<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>83</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>87</b>
A. Generalidades del diseño del análisis experimental	87
B. Comprobación de la idoneidad del modelo	93
B.1 Idoneidad del modelo seleccionado	93
B.1.1 Variable de respuesta: DQO y remoción de DQO	93
B.1.2 Variable de respuesta: Grasas y aceites y remoción de grasa y aceites	96
B.1.3 Variable de respuesta: Turbiedad y remoción de turbiedad	98
B.2 Suposición de normalidad	100
B.3 Suposición de independencia	103
B.3.1 Independencia temporal	103
B.3.2 Independencia del valor de respuesta	104
C. Datos experimentales para la selección del coagulante-floculante y dosis óptimas	106
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>115</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Distribución porcentual del agua según su uso	8
Tabla 1.2 Índices de demanda y descarga promedio del agua	9
Tabla 1.3 Características de los polímeros orgánicos.	29
Tabla 2.1 Características del agua establecidas en el convenio de la refinería con la empresa GEMA S. de R. L. de C. V., límites máximos permisibles establecidos en la NOM-001 SEMARNAT 1996 y el control interno de la refinería	34
Tabla 2.2 Reactivos usados en las pruebas de jarras.	38
Tabla 2.3 Arreglo del diseño experimental para las pruebas de flotación.	41
Tabla 3.1 Caracterización en sitio del agua residual	47
Tabla 3.2 Comparación preliminar de las combinaciones del primer grupo de reactivos.	49
Tabla 3.3 Comparación preliminar de las combinaciones del segundo grupo de reactivos.	50
Tabla 3.4 Comparación entre la adición de uno y dos reactivos	51
Tabla 3.5 Resultados de las pruebas de jarras con los reactivos que presentaron mejores resultados	59
Tabla 3.6 Dosificación de Ecofloc 432 para cada tipo de agua influente	62
Tabla 3.7 Datos experimentales de las pruebas de flotación para el diseño factorial 3 <sup>3</sup> .	64
Tabla 3.8 Análisis de variancia para la DQO.	66
Tabla 3.9 Análisis de variancia para la remoción de DQO.	67
Tabla 3.10 Análisis de variancia para las grasas y aceites.	71
Tabla 3.11 Análisis de variancia para la remoción de grasas y aceites.	72
Tabla 3.12 Análisis de variancia para la turbiedad.	75
Tabla 3.13 Análisis de variancia para la remoción de turbiedad.	76
Tabla 3.14 Resultados de la variación de temperatura.	79

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Refinación del petróleo.	8
Figura 1.2 Alternativas del tren de tratamiento de agua residual para una refinería.	12
Figura 1.3 Esquema del sistema de flotación con aire disuelto sin recirculación.	17
Figura 1.4 Esquema del sistema de flotación con aire disuelto con recirculación.	17
Figura 1.5 Adherencia de una burbuja sobre la superficie de una partícula.	18
Figura 1.6 Estabilización (a) química y (b) física de emulsiones aceite en agua.	22
Figura 1.7 Química de la coagulación de sales metálicas (Fe y Al)	26
Figura 2.1 Refinería Francisco I. Madero.	35
Figura.2.2 Transportadores de tornillo.	35
Figura 2.3 Equipo para pruebas de jarras Phipps & Bird.	36
Figura 2.4 Toma de muestra del agua clarificada en la prueba de jarras	37
Figura 2.5 Esquema del sistema de flotación con aire disuelto.	42
Figura 3.1 Agua residual de la Refinería Fco. I. Madero.	48
Figura 3.2 Formación de flóculos.	49
Figura 3.3 Agua residual antes y después de las pruebas de jarras.	51
Figura 3.4 Efecto del pH en la remoción de turbiedad y DQO para el floculante C-1288.	52
Figura 3.5 Remoción de a) DQO y b) turbiedad para diferentes dosis de los reactivos C-1288, C-1781 y Ecofloc.	53
Figura 3.6 Efecto de la dosis de coagulante en la remoción de a) DQO, b) Turbiedad y c) G y A (dosificación gruesa).	54
Figura 3.7 Efecto de la dosis de coagulante en la remoción de a) DQO, b) Turbiedad y c) G y A (dosificación fina).	55
Figura 3.8 Efecto de la dosis de los polielectrolitos orgánicos (C-1288,	

---

C1781 y Ecofloc) combinados con el sulfato de aluminio en la remoción de a) DQO, b) Turbiedad y c) G y A.	57
Figura 3.9 Efecto de la dosis de los polielectrolitos orgánicos (C-1288, C1781 y Ecofloc) combinados con el cloruro férrico en la remoción de a) DQO, b) Turbiedad y c) G y A.	58
Figura 3.10 Equipo experimental para las pruebas de flotación.	63
Figura 3.11 Efecto e la presión y recirculación para la concentración de DQO en el agua tratada, cuando $C_i$ es 3650 mg/l.	68
Figura 3.12 Efecto e la presión y recirculación para la concentración de G y A en el agua tratada, cuando $C_i$ es 3650 mg/l.	69
Figura 3.13 Efecto e la presión y recirculación para la turbiedad en el agua tratada, cuando $C_i$ es 3650 mg/l.	69
Figura 3.14 Resultados de la variación de temperatura.	70
Figura 3.15 Gráfica de respuesta para grasas y aceites en cada combinación.	73
Figura 3.16 Gráfica de respuesta para la remoción de G y A en cada combinación.	74
Figura 3.17 Efecto de la presión y recirculación para la turbiedad en el agua tratada, cuando $C_i$ es 3650 mg/l.	77
Figura 3.18 Gráfica de respuesta para Turbiedad en cada combinación.	78
Figura 3.19 Gráfica de respuesta para la remoción de G y A en cada combinación.	79
Figura. 3.20 Resultados de la variación de temperatura.	80

## **INTRODUCCIÓN**

El mayor contaminante del agua residual procedente de las refinerías es el aceite. Un litro de aceite es capaz de contaminar 1'000,000 litros de agua. El aceite es menos denso que el agua y una parte se encuentra libre, por lo que forma películas superficiales e impermeables que reducen la transferencia del oxígeno y dificultan la penetración de la luz, afectando la vida acuática y sus procesos naturales. Además, el aceite de las refinerías contiene compuestos tales como mercaptanos, cianuros, disulfuros y fenoles, entre otros, que resultan tóxicos para las formas de vida acuática y terrestre.

De acuerdo con la normatividad mexicana, la descarga de agua residual a un cuerpo de agua no debe contener más de 15 mg/l en grasas y aceites como promedio mensual (NOM-001-SEMARNAT-1996). Además de los efectos que el aceite tiene en el medio ambiente, su presencia limita el reúso del agua residual dentro de los procesos industriales.

## **PROBLEMATICA**

De las aguas residuales que se generan en la refinería Francisco I. Madero ubicada en Tamaulipas, sólo alrededor del 66% reciben pretratamiento y el resto se descarga directamente al Canal Varadero, que vierte sus aguas en el Río Pánuco. El pretratamiento consta de separadores por gravedad primarios y secundarios (API) y fosas de retención que remueven principalmente sólidos y aceites.

El caudal procedente del pretratamiento se envía a una planta de tratamiento biológico operada por una empresa particular, con el fin de reutilizar el agua tratada en los sistemas de enfriamiento de la refinería. Sin embargo, debido a que el pretatamiento es deficiente y no se cumplen con los límites de calidad que

establece la planta de tratamiento, el agua de la refinería se diluye, es decir sólo se bombea alrededor del 70% del agua pretratada y se combina con el agua de la Laguna Patos, lo cual trae consigo el uso de agua de mejor calidad para un fin no adecuado. El resto del agua se descarga directamente al Canal Varadero, sin cumplir totalmente con los límites que establece la normatividad mexicana.

## **JUSTIFICACION**

Para lograr que la totalidad del agua pretratada de la refinería sea reutilizada es necesario implementar un sistema de tratamiento primario adecuado que, por una parte permita cumplir con los requisitos establecidos por la planta de tratamiento biológico y por otra parte se cumpla con los límites de calidad establecidos por la normatividad mexicana para evitar dentro de lo posible la contaminación del río y el mar cuando en época de lluvias se descarga el agua pretratada.

Además, con el cumplimiento de la calidad del agua, se evitaría seguir usando el agua de la Laguna de Patos para la dilución, dando oportunidad de que pueda ser dispuesta para cubrir usos de primera necesidad para la población y el ambiente.

Una de las alternativas para cumplir con los límites de calidad de agua requeridos, es implementando, posterior a los separadores por gravedad (API), un sistema de flotación con aire disuelto (DAF), adicionando sustancias químicas para desestabilizar la emulsión de aceite-agua y promover la floculación.

Se han desarrollado diversos trabajos para la selección del desestabilizante más apropiado, comparando las ventajas de los polielectrolitos catiónicos con los desestabilizantes inorgánicos como las sales de hierro y aluminio (Luthy, 1978 y Galil, 2001). Por ello, es necesario evaluar diferentes productos químicos comerciales, no sólo considerando la remoción de alguna sustancia en particular, sino también la generación de lodos, debido al problema que éstos representan, tanto en su tratamiento como en su disposición.

En la flotación con aire disuelto, no sólo el desestabilizante y la calidad del agua residual determinan el grado de remoción de un contaminante, sino también las condiciones de operación y la interacción entre ellas, como son presión (P) y recirculación (R) para una determinada calidad de agua residual (Krofta, 1995 y Schneider, 1991).

## **Objetivos**

Los objetivos que se propusieron alcanzar son:

### *Objetivo general*

Evaluar la remoción del aceite emulsificado en el efluente del separador API de la refinería Francisco I. Madero, mediante la desestabilización de la emulsión con desemulsificantes orgánicos e inorgánicos, seguida por flotación con aire disuelto bajo diferentes condiciones de operación (presión y recirculación).

### *Objetivos específicos:*

- 1.- Seleccionar la dosis, el pH y el mejor desemulsificante para la desestabilización de la emulsión aceite-agua.
- 2.- Evaluar la eficiencia de remoción en grasas y aceites, DQO y turbiedad para la flotación con aire disuelto aplicado después de la desestabilización de la emulsión bajo diferentes condiciones de presión (P), recirculación (R), para el agua residual de la refinería.
- 3.- Evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de flotación con aire disuelto.
- 4.- Proponer condiciones de operación bajo las cuales sería necesario operar el sistema DAF, para obtener la calidad del agua tratada que se requiere en la refinería para el tratamiento biológico.

## **Contenido del trabajo**

En el primer capítulo se describe la demanda de agua, la calidad, la generación y tratamiento de aguas residual en la refinería. Posteriormente, se analizan los mecanismos de desestabilización de la emulsión aceite en agua y de la formación

de flóculos. Finalmente se detalla el proceso de flotación, sus características y principios.

En el segundo capítulo se indica la metodología experimental, que incluye:

- a) El muestreo y caracterización del efluente de un API en una refinería.
- b) La selección de tipo y dosis óptima de los desestabilizantes para el rompimiento de la emulsión agua-aceite y generación del flóculo.
- c) La pruebas de flotación con aire disuelto bajo un diseño factorial  $3^3$ .

En el tercer capítulo se reportan los resultados obtenidos del muestreo y la caracterización del agua residual. Se selecciona el desemulsificante y la dosis óptima con base en las concentraciones de DQO, grasas y aceites, turbiedad y sus porcentajes de remoción en el agua tratada. Finalmente se muestra el análisis estadístico de las pruebas de flotación, elaborado mediante el programa STADISTICS 6.0.

En el último capítulo se describen las conclusiones del trabajo y las recomendaciones producto de éstas.

Al final del documento se incluyen los anexos, que contienen las tablas de datos experimentales y el análisis de idoneidad del modelo.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 ESTADO DEL ARTE

En un sistema DAF se puede remover alrededor del 64% del aceite total, pero cuando se adiciona un desestabilizante para romper la emulsión aceite-agua se puede eliminar del 65 al 99% del aceite total, logrando quitar aproximadamente el 99% de aceite emulsificado, aunque la remoción del aceite disuelto es sólo alrededor del 1 % (Luthy, 1978). Sin embargo Galil (2001) afirman que es posible remover alrededor del 40 % de aceite disuelto si se usa un polielectrolito catiónico apropiado. Por favor trata de no repetir en un párrafo tantas veces la misma palabra (remover).

Debido a la ventaja que tiene la aplicación de desemulsificantes para lograr mayores remociones, Muhammad *et al.* (1999), Luthy (1978), Galil (2001), entre otros, han desarrollado trabajos de investigación con diferentes sustancias químicas. Luthy (1978) trató un efluente proveniente de un separador API, cuya concentración de aceite era 1580 mg/l, usando 12 polielectrolitos (catiónicos, aniónicos y no iónicos) y sales de aluminio. La dosis óptima requerida para los polielectrolitos altamente catiónicos fue de 10 a 15 mg/l, obteniendo una concentración final de aceite de 15.8 mg/l, mientras que con las sales de aluminio requirió de una dosis óptima entre 20 y 30 mg/l y obtuvo una concentración final de aceite de 110.6 mg/l. Por otro lado, Galil (2001) hizo pruebas con un agua residual de una refinería cuya concentración de aceite era del orden de 20 a 77 mg/l y obtuvo una dosis óptima para las sales de aluminio entre 30 y 40 mg/l, y de 7 a 14 mg/l con un polielectrolito catiónico siendo mayor la remoción de aceite disuelto con el polielectrolito que con las sales de aluminio. Sin embargo obtuvo mejores remociones de aceite total, sólidos suspendidos (SS), materia orgánica total (DQO) y fenoles, con las sales de aluminio que con el polielectrolito catiónico,



lo cual supone que la presencia de sulfuros pudo estar interfiriendo con el polielectrolito.

La presencia de algunas especies químicas y su concentración afecta el grado de remoción de sólidos suspendidos, aceites y otros contaminantes (Galil, 2001). Aunque la ¿ATS? (1986) afirma que la flotación es poco sensible a las altas variaciones de temperatura y a los altos contenidos de aceite y sulfuros.

En un sistema DAF, la eficiencia de remoción de aceite depende no sólo de las características del agua residual, el tipo de desestabilizante y su dosis óptima, sino también de las condiciones de operación como la presión de saturación, la recirculación, los tiempos de residencia, la relación A/S y el caudal del influente. Las condiciones de operación están estrechamente relacionadas entre sí y no es posible establecer un valor óptimo referido a una de ellas sin especificar las condiciones a las que se determinó, por lo que es necesario estudiar sus efectos de forma simultánea (Schneider *et al.* 1991 en Krofta, 1995).

Es así como Krofta en 1995 obtuvo un modelo matemático predictivo mediante un análisis multivariado, capaz de predecir la calidad del efluente (SS, DQO, DBO y turbiedad) en función de la calidad del influente (SS, DQO, DBO, y turbiedad), la dosis óptima del desemulsificante, el caudal del influente y el caudal de recirculación. En su investigación utilizó agua residual municipal con tres diferentes concentraciones de contaminantes, las cuales clasificó como baja, media y alta. Para el agua más concentrada, el incremento en la dosis del floculante favoreció la calidad del agua tratada, mientras que no había un efecto significativo en el agua con concentración media, y siendo aún desfavorable para el agua de menor concentración. Así, afirma también que la dosis óptima no sólo depende de la calidad del agua residual sino también de la recirculación, porque ésta determina el tiempo que necesitan los flóculos para separarse.

Por otra parte, en el caso del agua residual de mayor concentración, el aumento de la recirculación favoreció la remoción de SS, porque se genera mayor número de burbujas de aire que favorecen la flotación. Sin embargo, en el agua residual menos concentrada ocurre lo contrario. La explicación que da, es que cuando se adiciona mayor floculante que el requerido, una parte del floculante se mantiene en el agua como un excedente que en lugar de favorecer la formación de un flóculo de buen tamaño, se forman pequeños flóculos, si se considera que al tener mayor recirculación se tiene mayor concentración de floculante, la formación del flóculo se ve afectada negativamente cada vez más.

Así, sus resultados experimentales confirman las predicciones de su modelo. La desestabilización de la emulsión y las condiciones de operación, determinan la dinámica de la flotación. Varios investigadores han propuesto modelos cinéticos para correlacionar la velocidad de flotación del agregado flóculo-burbuja con su tamaño (Fukushi *et al.*, 1995, Edzwald, 1995; Tapia, 2000).

## **1.2 EL AGUA EN LA REFINACIÓN DEL PETRÓLEO**

### **1.2.1 La refinación del petróleo**

Las operaciones y procesos unitarios dentro de una refinería varían de acuerdo con las características particulares del crudo y de los productos que se obtienen. En la figura 1.1 se muestra un esquema generalizado de la refinación del petróleo.

La refinación comienza por la desalación del crudo. Posteriormente, éste se destila a presión atmosférica obteniendo un residuo y diversos productos de acuerdo con su temperatura de ebullición. El residuo generado se destila al vacío. Los productos de la destilación son transformados mediante el “craqueo” (catalítico y térmico). Finalmente, por medio de la reformación catalítica, se obtiene gasolina de mejor octanaje a partir de las fracciones más ligeras de la destilación.

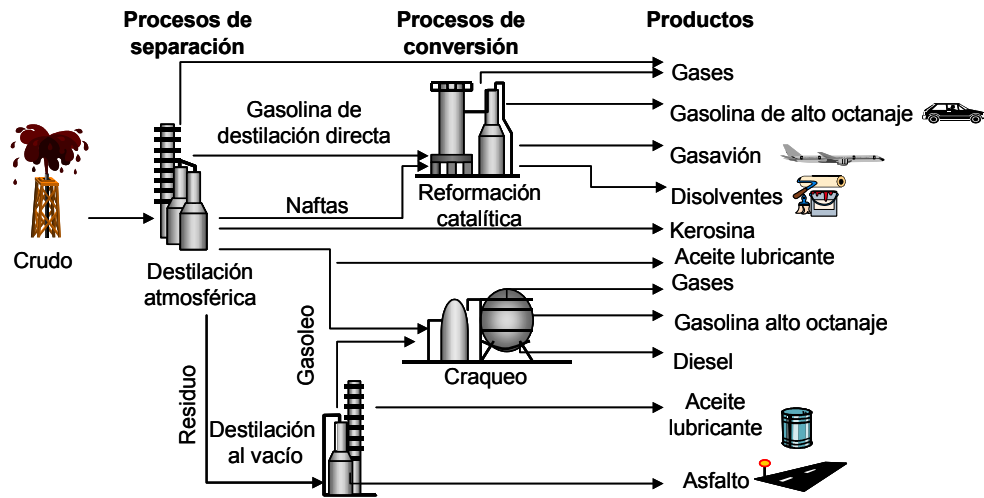


Figura 1.1 Refinación del petróleo.

(Fuente: Modificado de <http://www.cenamec.org.ve/Olimpiadas/Petrol/prueba2.htm>)

### 1.2.2 Uso del agua en los procesos de refinación

El agua juega un papel importante dentro de los procesos de una refinería, debido a que se usa para calentamiento (mediante calderas), enfriamiento y proceso. La cantidad de agua que se requiere depende de las características particulares de la refinería, como son la capacidad, los procesos involucrados y los tipos de productos generados. En la tabla 1.1 se muestran las distribuciones porcentuales del uso del agua en algunas refinerías de México.

Tabla 1.1 Distribución porcentual del agua según su uso.

Refinería	Calderas	Enfriamiento	Proceso	Servicios
Salamanca	17.8	50.0	23.0	7.0
Minatitlán	13.8	67.9	17.7	0.5
Cd. Madero	14.4	52.6	11.9	21.0
Salina Cruz <sup>(1)</sup>	17.0	60.0	15.0	8.0
Promedio	15.3	56.8	17.5	9.5

Fuente: Modificado de Jiménez, 2001

(1) Fuente: Baron, 2000.

En la tabla 1.2 se muestran la demanda y descarga de agua promedio de algunas refinerías. El índice de demanda de agua promedio en México es de 1.99 barriles de agua por cada barril de crudo, y en el caso de las descargas se considera que un índice de 0.96 a 0.99 representa un adecuado manejo del agua en la refinería.

Tabla 1.2 Índices de demanda y descarga promedio de agua.

Refinería	Demanda Barriles de agua/Barriles de crudo	Descarga
Salamanca	2.51	0.99
Minatitlan	11.6	11.3
Cd. Madero	1.68	0.96

Fuente: Modificado de Jiménez, 2001

### **Agua de enfriamiento**

Las operaciones de enfriamiento consumen la mayor parte del agua demandada en una refinería, es decir, alrededor de 60 %, pero incluso puede alcanzar entre 80 y 95 % (Kemmer y McCallion, 1993; Api 1986 en Eliminary Institutiona, 1971). Generalmente el agua de enfriamiento no está en contacto directo con el petróleo y suele recircularse. Las principales fuentes de aportación de agua son pozos, ríos, mar y aguas residuales domésticas e industriales.

### **Agua de calderas**

El agua requerida para la generación de vapor debe de cumplir con bajos niveles de salinidad para evitar la formación de incrustaciones y corrosión. Por esta razón es tratada previamente mediante desmineralización y ajuste de pH.

### **Agua de servicios generales**

Dentro de los servicios generales se encuentran el uso de agua en sanitarios, baños, laboratorios, comedores, riego de jardines. El agua contra incendio se extrae de un cuerpo de agua cercano, o se cuentan con depósitos de agua y no se contabiliza dentro de los porcentajes de agua residual generada, por ser de carácter accidental. Aunque se contamina cuando se utiliza o bien se puede contaminar en su almacenamiento.

## Agua de proceso

El agua de proceso participa de manera diferente en cada etapa de la refinación, tal como se describe a continuación:

- *Desalación*: El total del crudo se desala para evitar depósitos de sal y reducir el daño causado por la corrosión. La desalación se practica añadiendo agua en proporciones de 6 a 15% con respecto al petróleo (Kent, 1984). El efluente de la desalación contiene hidrocarburos, fenoles y sales minerales.
- *Destilación*: En las torres de destilación se usa vapor de agua, la cual se contamina con hidrocarburos, amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), cianuros, fenoles, compuestos sulfurados y mercaptanos. En la destilación suelen generarse las *aguas amargas* o *aguas sucias* que tienen la característica de desprender un olor desagradable.
- *Craqueo térmico y catalítico*: En el craqueo térmico se necesita agua de enfriamiento y vapor en las torres de fraccionamiento para separar los productos. En el craqueo catalítico se genera la mayor cantidad de agua amarga de una refinería. El agua de desecho suele tener un pH alcalino y contener niveles significativos de hidrocarburos, sulfuros, fenoles amoníaco y cianuros.
- *Reformación catalítica*: Es el proceso en el que se genera la menor cantidad de agua residual con las menores concentraciones de contaminantes.
- *Alquilación*: Los alquilatos generados se lavan con sosa y agua, para neutralizar y extraer el ácido usado como catalizador. El agua residual proveniente de los ¿acumuladores? tiene aceite, sulfuros y otros contaminantes en bajos niveles. Además las unidades de alquilación cuentan con sistemas de refrigeración, por lo que otra fuente de contaminación del agua es a través de fugas en el sistema de enfriamiento.

Las principales aportaciones de aceite en el agua residual son por los procesos de desalación, destilación y almacenamiento del crudo.

### 1.2.3 Tipos y tratamiento de efluentes generados en una refinería

Los efluentes generados dentro de una refinería se pueden clasificar de la siguiente manera:

- *Tipo I:* Efluentes libres de aceite y de otros contaminantes como el agua de lluvia procedente de zonas que están fuera del área de proceso, de tal forma que pueden ser descargadas directamente a un cuerpo receptor.
- *Tipo II:* Efluentes sanitarios, que a diferencia de las aguas urbanas tienen mayor concentración de aceite y suelen conducirse a los drenajes municipales o a las instalaciones de tratamiento de las refinerías.
- *Tipo III:* Efluentes aceitosos que comprende las aguas que escurren sobre las superficies de las áreas de proceso, patios con tanques, así como el agua de enfriamiento que se ha contaminado con aceite, ya sea por fugas en intercambiadores o derrames.
- *Tipo IV:* Efluentes de procesos que han estado en contacto directo con el petróleo y efluentes de proceso con altas concentraciones de sulfuros y fenoles.

Es conveniente separar las diferentes corrientes de aguas residuales generadas en la refinería mediante sistemas de drenaje para optimizar su tratamiento.

Atendiendo a la finalidad del agua tratada y la calidad del agua residual, el tratamiento de las aguas residuales en las refinerías puede incluir pretratamiento, tratamiento primario (procesos físicos y/o químicos), tratamiento secundario (proceso biológico) y tratamiento terciario, además del tratamiento de lodos. En la figura 1.2 se muestran diversas alternativas de tratamiento.

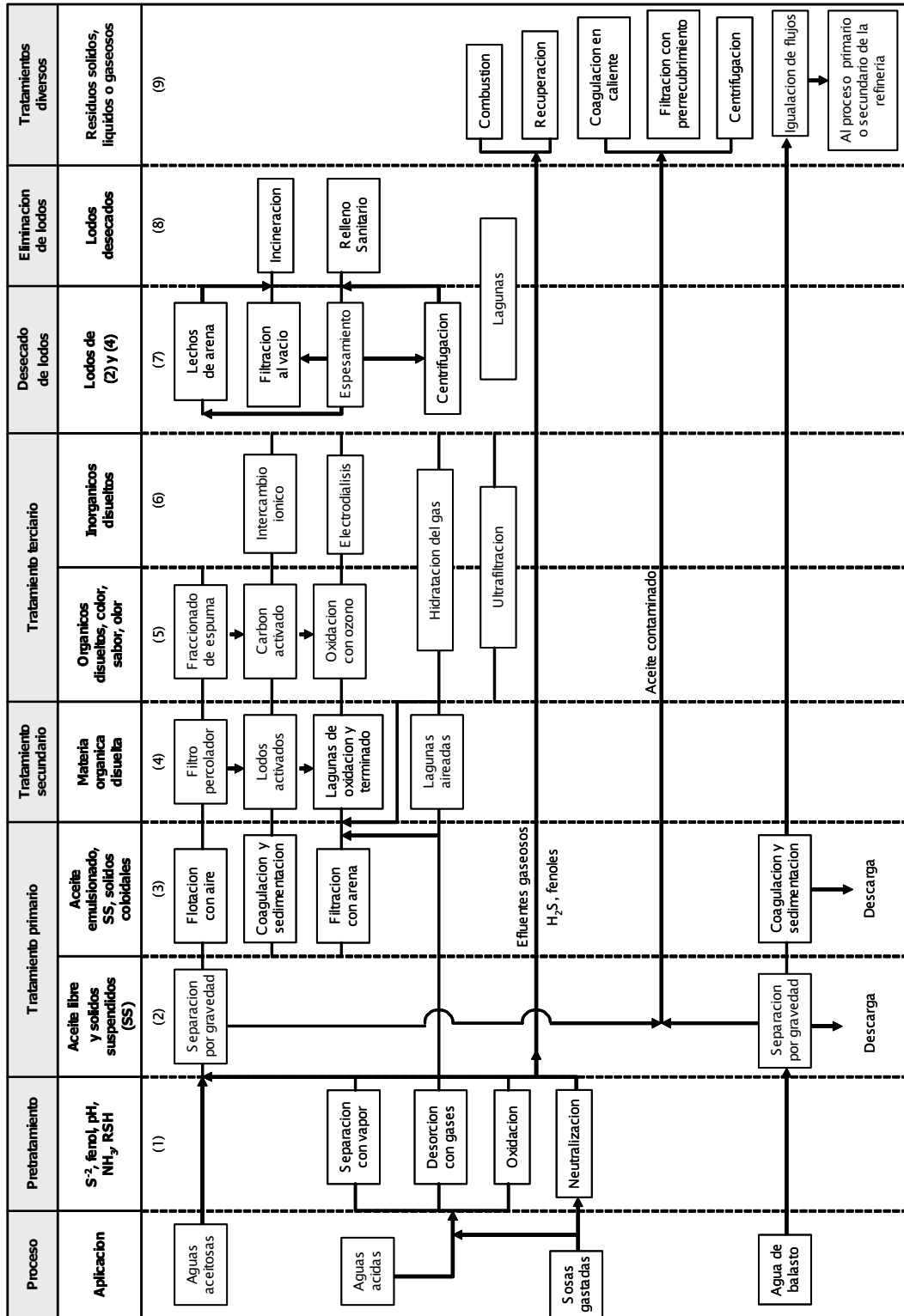


Figura 1.2 Alternativas del tren de tratamiento de agua residual para una refinería. (Fuente: Modificado de Kent, 1984)

Cada uno de los tratamientos se describen a continuación:

a) *Pretratamiento*: Neutralización, homogenización, almacenamiento y desorción. Mediante destiladores se desorben las sustancias altamente volátiles, tales como fenoles, compuestos sulfurados y cianuros. Los principales problemas que se pueden presentar en el pretratamiento son debidos al exceso de aceite libre y emulsificado.

b) *Tratamiento primario (físico y químico)*: Separación de sólidos suspendidos y aceites por sedimentación y flotación, respectivamente. Los principales separadores por gravedad utilizados son: el separador de la American Petroleum Institute (API), el separador de placas paralelas (Parallel Plate Interceptor, PPI) y el separador de placas corrugadas (Corrugated Plate Interceptor, CPI). Una segunda separación de grasas y aceites se puede llevar a cabo mediante la flotación con aire disuelto (DAF). En esta etapa se puede recurrir al uso de desestabilizantes para romper las emulsiones de aceite-agua, y mejorar las eficiencias de remoción.

c) *Tratamiento secundario (biológico)*: En éste se consume y oxida la materia orgánica eliminando contaminantes orgánicos y sólidos disueltos. Entre los procesos biológicos se encuentran: lodos activados y sus modificaciones, filtros percoladores y lagunas aireadas. El proceso de lodos activados generalmente es considerado como el más efectivo para la remoción de materia orgánica, con eficiencias de remoción de 70 a 95 % para DBO, 30 a 70 % para DQO, y 65 a 90 % para fenoles y cianuros (FWPCA, 1967). Referencia vieja

d) *Tratamiento terciario*: Cuando se tienen sustancias que no se pueden eliminar con el tratamiento biológico, se requiere de un tratamiento avanzado. Los tratamientos terciarios pueden ser físicos, químicos y/o biológicos, entre ellos se encuentran la filtración, la absorción y la adsorción con carbón activado, este último es útil en la remoción de sustancias orgánicas refractarias.



## **1.3 LA FLOTACIÓN CON AIRE DISUELTO (DAF)**

### **1.3.1 Antecedentes históricos**

Los primeros antecedentes de la flotación con aire disuelto, DAF (Dissolved Air Flotation) datan de finales del siglo XIX. En ese entonces, la industria minera recuperaba metales valiosos mediante la flotación. En 1924, Peterson y Sveen (Edzwald, 1995) emitieron la patente original del proceso de flotación con aire disuelto a presión y lo aplicaron en la remoción de celulosa de los desechos de la industria de papel en Escandinavia. Otras de las primeras aplicaciones fueron para remover grasas y aceites, fibras o materiales ligeros. Posteriormente, en la década de los 60's, se comenzó a utilizar en la potabilización del agua, en el tratamiento de aguas residuales y en el espesamiento de lodos (Edzwald, 1995).

Actualmente el proceso DAF es utilizado en el tratamiento de efluentes industriales de refinerías, plantas petroquímicas, laminadoras de acero, fábricas de automóviles, plantas procesadoras de carne y productos marinos, destintado de papel reciclado, inclusive en el tratamiento de aguas eutrofizadas.

### **1.3.2 Sistemas de flotación**

De acuerdo con la forma de suministro del aire, los procesos de flotación se clasifican en:

#### *a) Flotación con dispersión de aire*

El aire se introduce directamente en la fase líquida a través de turbinas sumergidas o difusores. En este caso, el tamaño de la burbuja tiende a ser grande. La aireación, por sí sola durante un periodo corto de tiempo, no es muy eficaz para la flotación de grasas, aceites y sólidos, pero se han obtenido buenos resultados en algunas aguas residuales que tienden a formar espumas. Las

remociones logradas son 50-75 % en grasas, 20-40 % en sólidos suspendidos, 40-50 % en DBO.

*b) Flotación electrolítica o electroflotación*

En este caso se hace pasar una corriente directa entre dos electrodos, un ánodo de aluminio que se oxida y un cátodo. El ánodo desprende cationes de aluminio que desestabilizan los coloides presentes en el agua que se remueven a través de las burbujas de hidrógeno y oxígeno que se generan. El tamaño de las burbujas es muy pequeño y la velocidad de ascenso muy baja (menor a 4m/h). Este tipo de flotación tiene una gran ventaja de que no requiere adición de los iones por lo que no aumenta el número de sales en el agua a tratar; este tipo de procedimientos produce la mitad o una tercera parte de lodos; sin embargo puede resultar muy costosa por el elevado consumo de energía

*c) Flotación al vacío*

El agua se satura con aire a presión atmosférica en un tanque de aireación. En una cámara hermética se crea un vacío parcial (18.3 psig), de tal forma que el gas disuelto se libera del agua formando pequeñas burbujas. Las burbujas se adhieren a las partículas sólidas y ascienden a la superficie para formar un manto espumoso, que es removido por un mecanismo desnatador.

*d) Flotación con aire disuelto (Flotación presurizada)*

Mejor conocido como proceso DAF (Disolved Air Flotation). Se satura el agua con aire a presión, al liberar la presión, el aire disuelto forma pequeñas burbujas que arrastran las partículas suspendidas en el líquido y ascienden hasta la superficie. Existen dos modalidades principales del proceso de flotación con aire disuelto que a continuación se describen:

- *Flotación con aire sin recirculación:* El total del caudal de agua residual se presuriza y satura con aire a una presión de 3 a 6 atmósferas. En este caso se tiene la ventaja de requerir cámaras de flotación relativamente

pequeñas. Sin embargo, una desventaja que tiene es que se pueden fraccionar los flóculos formados cuando el fluido pasa por la bomba debido al esfuerzo mecánico al que se someten. La figura 1.3 muestra un esquema típico de la flotación con aire disuelto sin recirculación.

- *Flotación con aire disuelto con recirculación:* Sólo una parte del agua tratada procedente del tanque de flotación, se presuriza para mezclarla con el total del caudal de agua residual a la entrada del tanque de flotación. Se pueden alcanzar eficiencias de remoción entre 65 y 95 % (Kemmer y McCallion, 1993). Sin embargo, tiene la desventaja de requerir tanques de flotación de mayores dimensiones que en la modalidad anterior. La figura 1.4 muestra un esquema típico de la flotación con aire disuelto con recirculación.

### **1.3.3 Mecánica de la flotación con aire disuelto**

La mecánica de flotación con aire disuelto implica cuatro etapas esenciales que se describen a continuación (Fukushi, 1995):

#### *a) Formación del flóculo*

Los mecanismos para la formación del flóculo (coagulación y floculación) se describirán detalladamente en las siguientes secciones.

#### *b) Tamaño y formación de la burbuja*

El tamaño de las burbujas de aire formadas en el seno del líquido oscila entre 10 y 100  $\mu\text{m}$  (Edzwald, 1995 y Kemmer y McCallion, 1993). Las burbujas pequeñas (100 $\mu\text{m}$  o menos), ascienden como esferas bajo condiciones laminares (Edzwald, 1995). Su formación implica dos pasos: la nucleación y el crecimiento de la burbuja. La nucleación ocurre espontáneamente tras liberar la presión del agua sobresaturada. En el tanque de flotación, las burbujas experimentan un

crecimiento debido al decremento de la presión hidrostática (durante su ascenso) o por coalescencia.

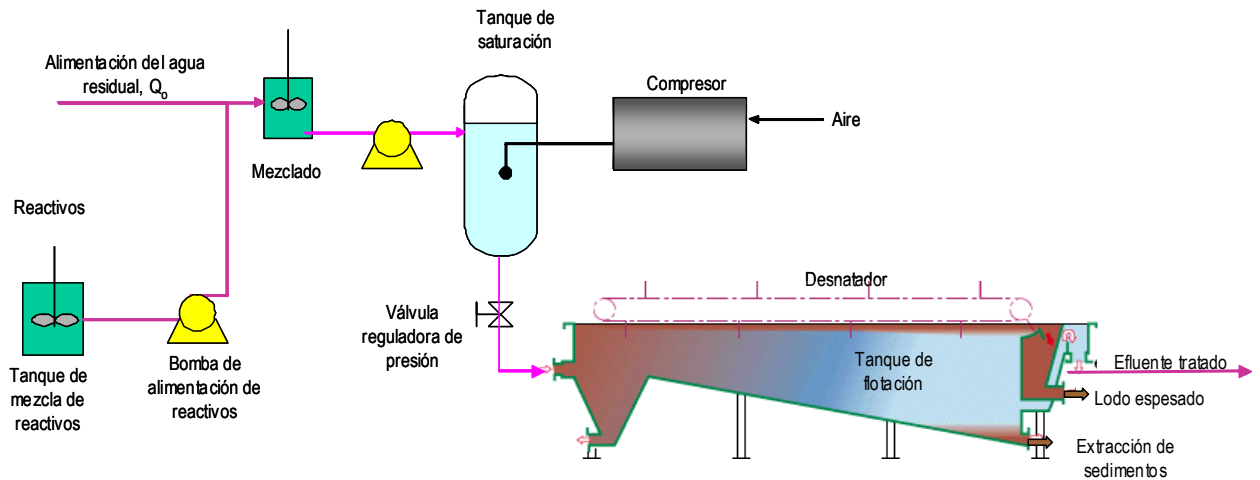


Figura 1.3 Esquema del sistema de flotación con aire disuelto sin recirculación (Fuente: Metcalf & Eddy, Inc.,1996).

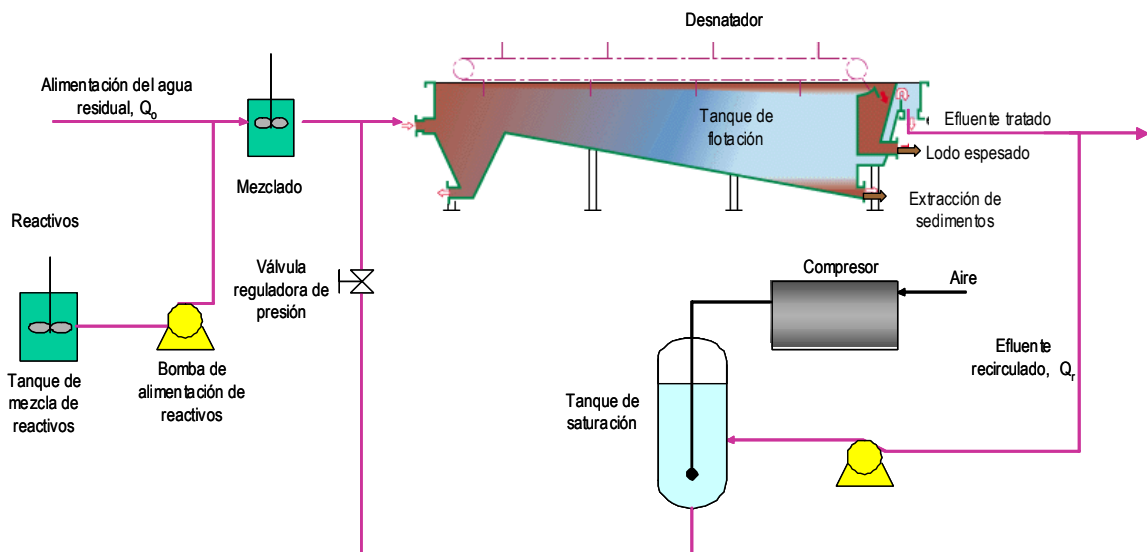


Figura 1.4 Esquema del sistema de flotación con aire disuelto con recirculación (Fuente: Metcalf & Eddy, Inc.,1996).

c) *Interacción flóculo-burbuja.*

Hay dos posibles mecanismos para la formación de los agregados flóculo-burbuja:

- *Entrampamiento:* Que ocurre cuando las burbujas quedan atrapadas en las estructuras crecientes de flóculos. Este mecanismo se produce donde hay grandes partículas o bien se forman flóculos grandes en corto tiempo, lo cual puede ocurrir en aguas muy concentradas como las agua residuales municipales e industriales (Kitchener y Gochin, 1981 en Edzwald, 1995).
- *Colisión y adhesión:* Éste ocurre cuando el flóculo formado es pequeño (20  $\mu\text{m}$  o menores) por lo que es baja la probabilidad de que la burbuja se forme dentro de él. Las fuerzas de adhesión de la burbuja tienen que ser mayores que las de cohesión, para que se forme el agregado flóculo-burbuja. El ángulo que se forma entre el flóculo y la burbuja de aire se conoce con el nombre ángulo de contacto ( $\alpha$ ) y se muestra en la figura 1.5.

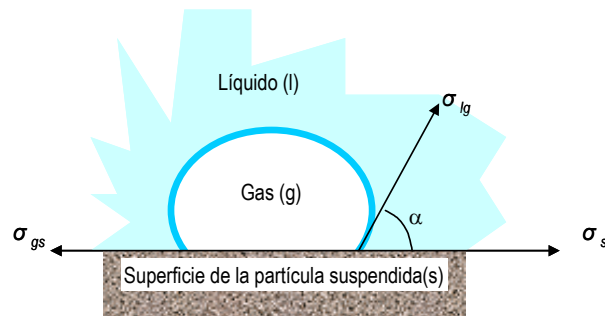


Figura 1.5 Adherencia de una burbuja sobre la superficie de una partícula (Fuente: Edzwald, 1995).

Si el ángulo de contacto es cero, la adherencia no ocurre. Entre mayor sea el ángulo de contacto ( $\alpha$ ) mayor es la tendencia de la burbuja a adherirse al flóculo (Zajic, 1972).

d) *Flotación del agregado: flóculo-burbuja*

El tanque de flotación se divide en dos zonas: la zona de reacción y la zona de separación. En la zona de reacción se produce la interacción de las burbujas y los

flóculos. En la zona de separación se lleva cabo la clarificación y flotación de los agregados flóculo-burbuja (Edzwald, 1995; Fukushi, 1995).

El fenómeno de flotación se puede describir por medio de la Ley de Stokes. Así, la velocidad de flotación de una partícula,  $v$  es

$$v = \frac{g(\rho - \rho')D^2}{18\mu} \quad (1.1)$$

donde  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $\rho'$  es la densidad de la partícula,  $\rho$  es la densidad del líquido,  $D$  es el diámetro de la partícula y  $\mu$  es la viscosidad del fluido. Esta expresión se aplica solamente para números de Reynolds menores que 1.0, lo que generalmente sucede cuando el diámetro de la partícula es menor que 150  $\mu\text{m}$  y se tienen condiciones laminares.

#### 1.3.4 Factores que influyen en el proceso DAF

Los factores que principalmente influyen en la eficiencia de remoción en el DAF son la concentración de sólidos en el influente, la estructura y características del floc, las condiciones de operación (la presión de saturación, la recirculación y el tiempo de retención en la flotación) así como el volumen de aire suministrado.

##### *Presión de saturación*

Según la ley de Henry, la solubilidad de un gas aumenta proporcionalmente a su presión parcial,

$$p = H_e x \quad (1.2)$$

Donde  $p$  es la presión parcial del gas en la fase acuosa,  $x$  es la fracción molar del gas en la fase líquida o la concentración del gas disuelto en el líquido y  $H_e$  es la constante de Henry.

Asumiendo que el aire es un gas ideal, se puede calcular la masa de aire disuelto en el agua saturada,  $C_{sat}$ , (mg/litro) es

$$C_{sat} = \frac{fP_t}{H_{aire}} \quad (1.3)$$

$f$  es la eficiencia del tanque de saturación,  $P_t$  es la presión total de aire en el tanque de saturación (manométrica mas atmosférica) y suele ser entre 35 y 70 psig (Luthy, 1978) y  $H_{aire}$  es la constante de la ley de Henry para el aire (4.18 kPa/mg/l a 20°C). La concentración de aire disuelto en el tanque de flotación depende de la cantidad de agua que es presurizada y de la eficiencia del tanque de saturación, la cual puede estar entre 60 y 90 %. No todas las burbujas generadas se adhieren a los sólidos suspendidos, por lo que se requiere un excedente de aire en proporción directa al contenido de los sólidos en el influente.

#### *Recirculación*

La recirculación se encuentra directamente relacionada con el suministro de aire para una presión constante de saturación. La recirculación se define como:

$$R_r = \frac{Q_r}{Q_o} \quad (1.4)$$

donde  $Q_r$  es el flujo de recirculado y  $Q_o$  es el flujo del influente. Para el caso de aguas residuales de refinерías, ATS (1986) recomienda que la recirculación sea entre 30 y 50 %.

#### *Volumen mínimo de aire necesario para la flotación A/S*

No todo el gas inyectado en el influente es aprovechable para la formación de burbujas, ya que permanecerá una cantidad como gas disuelto, correspondiente al equilibrio de acuerdo con las condiciones de presión y temperatura. La eficacia de un sistema de flotación por aire disuelto depende principalmente del valor de la

relación entre el volumen de aire y la masa de sólidos ( $A/S$ ) necesario para obtener un determinado nivel de clarificación, de tal forma que

$$\frac{A}{S} = \frac{\text{kg de aire liberado por despresurización}}{\text{kg de sólido en el influente}} \quad (1.5)$$

Para un sistema con recirculación la expresión anterior queda como

$$\frac{A}{S} = \frac{1.32a_s(fP - 1)R}{S_s Q} \quad (1.6)$$

donde  $P$  es la presión absoluta en atmósferas,  $S_s$  es la concentración de sólidos en suspensión en mg/l en el influente,  $f$  es la fracción de aire disuelto a la presión dada (usualmente de 0.5 a 0.8),  $a_s$  es la solubilidad del aire en mg/l a una temperatura dada,  $R$  es el flujo recirculado y  $Q$  es el influente de agua residual.

Los valores típicos de la relación  $A/S$  para los espesadores de lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales varían entre 0.005 y 0.060. ATV (1986) recomienda que  $A/S$  sea de 0.01 a 0.04 en el tratamiento de aguas residuales de refinerías, aunque pueden lograrse buenos resultados con valores de  $A/S$  de 0.08 a 0.10 (Galil, 2001).

## 1.4 ROMPIMIENTO DE LA EMULSION DE ACEITE EN AGUA

La adición de un desemulsificante en el proceso de flotación con aire disuelto favorece la eficiencia de remoción mediante el rompimiento de emulsiones.

### 1.4.1 Presencia del aceite en agua

El agua residual de una refinería contiene al aceite principalmente en las tres formas que a continuación se describen:



- **Aceite libre:** Está en forma de gotitas discretas de diámetros mayores que 150 micras (Alther, 2001), que bajo condiciones de reposo ascienden hasta la superficie de manera natural y puede ser removido fácilmente. La remoción es función del tiempo de residencia, la estabilidad de la emulsión, la diferencia de gravedad específica y la temperatura.
- **Aceite emulsificado:** La emulsión de aceite puede ser mecánica o química según se muestra en la figura 1.6. La emulsión mecánica de aceite se genera mediante la agitación brusca que rompe las gotas de aceite y las dispersa en el seno del agua. El tamaño de las gotas de aceite oscila entre 20 y 150 micras. El aceite emulsificado químicamente se produce en presencia de emulsificantes tales como surfactantes o jabones, en este caso el tamaño de las gotas de aceite son menores que 20 micras. En este caso el aceite está disperso en el agua, formando un sistema coloidal de gotas de aceite eléctricamente cargadas rodeadas por un ambiente iónico. El rompimiento de la emulsión requiere de la adición de desestabilizantes químicos (Alther, 2001).

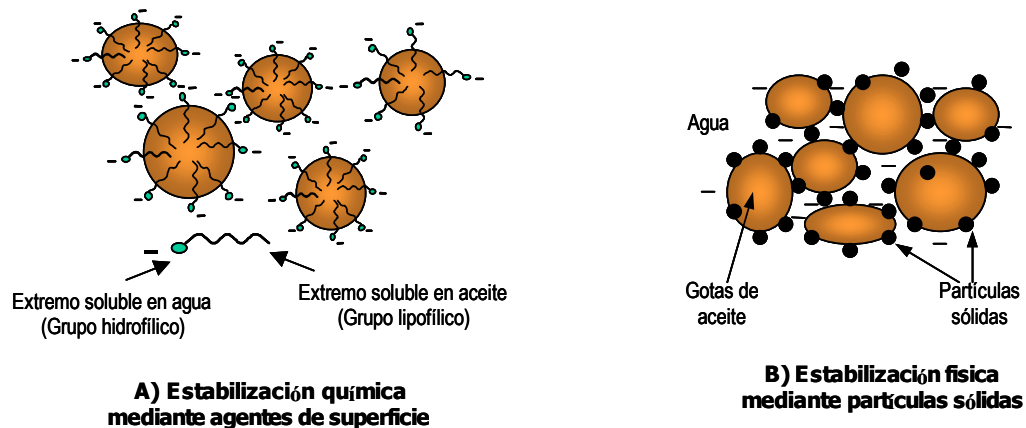


Figura 1.6 Estabilización (a) química y (b) física de emulsiones aceite en agua.

- **Aceite disuelto:** Es la fracción de aceite que forma una verdadera solución con el agua, donde las moléculas aceitosas son menores a las cinco micras

(Alther, 2001). Este aceite no puede ser removido por gravedad y requiere de un proceso adicional.

Del total del aceite presente el 10 % se encuentra libre, del 70 a 80 % emulsificado y del 10 al 20 % disuelto (Luthy, 1978; Galil, 2001)

#### **1.4.2 Resolución de una emulsión aceite-agua**

La resolución de una emulsión se refiere a la desestabilización y rompimiento de ésta. Para romper una emulsión se deben desestabilizar las cargas que rodean a las gotas de aceite emulsificado (coagulación), introduciendo una carga eléctrica de signo opuesto al de la gotita. Las características dieléctricas del agua y las del aceite hacen que las gotitas emulsificadas de aceite porten cargas negativas. Por lo tanto, para desestabilizar una emulsión aceite-agua, debe emplearse un desemulsificante catiónico (de carga positiva). Posteriormente la incorporación de un reactivo que permita aglomerar la gotitas neutralizadas en flóculos más grandes (floculación), favoreciendo la separación de las partículas de aceite.

#### **1.4.3 Mecanismos de coagulación**

La coagulación es la desestabilización de las cargas eléctricas que rodean a una partícula. Hay cuatro mecanismos básicos de coagulación:

- a) Compresión de la doble capa
- b) Neutralización de la carga
- c) Entrampamiento en precipitado
- d) Adsorción y puentes interparticulares

##### *a) Compresión de la doble capa*

Esta se puede lograr considerando la curva de atracción de Van Der Waals fija, la repulsión eléctrica puede disminuirse por medio de un aumento en la solución de

iones de carga opuesta. Cuando se disminuye el potencial repulsivo disminuye la curva resultante de la interacción. Las partículas pueden acercarse suficientemente de tal forma que predominan las fuerzas de Van der Waals y las partículas pueden agregarse.

*b) Neutralización de la carga*

La neutralización de la carga del coloide se consigue agregando moléculas de carga opuesta que tienen la capacidad de adsorberse sobre el coloide. El punto de neutralización de las cargas es llamado punto isoeléctrico. Si se añade demasiado coagulante, la superficie de la partícula se cargará positivamente (un potencial zeta positivo), y la partícula volverá a dispersarse (Kemmer y McCallion, 1993).

*c) Entrampamiento en precipitado*

Cuando a una solución se agregan sales de  $Al^{+3}$  y  $Fe^{+3}$  en exceso, éstas se combinan con los  $OH^-$  presentes y se precipitan como hidróxidos. Las partículas coloidales pueden proveer sitios que favorecen la formación de los precipitados y por lo tanto quedan atrapadas en el precipitados y sedimentan junto con este. Cuando los precipitados descienden al fondo, pueden encontrar a su paso coloides y arrastrarlos consigo.

*d) Adsorción y puentes interparticulares*

Los polímeros naturales o sintéticos (polielectrolitos) pueden desestabilizar los coloides. La Mer propuso la teoría del puente químico, que supone a la molécula del polímero adherida a la superficie del coloide en uno o mas sitios de adsorción, dejando libre en el agua el resto de la cadena, la cual puede adherirse de nuevo a otro coloide en los sitios de adsorción vacíos. Se forma así un puente químico entre las partículas que permite el incremento del tamaño de éstas y promueve su eventual precipitación. Se ha observado que los polímeros con carga negativa son mas efectivos para coagular coloides con carga negativos. Este fenómeno no se puede explicar por modelos de neutralización de cargas.

#### **1.4.4 Mecanismo de floculación**

El propósito de la floculación es promover la interacción de pequeñas partículas y formar agregados que pueden ser eficientemente removidos en los procesos de separación. Se distinguen dos tipos de floculación: pericinética y ortocinética.

##### *Floculación Pericinética*

El movimiento browniano de una partícula coloidal es un movimiento caótico causado por la energía térmica de la suspensión líquida. Cuando los contactos entre las partículas se producen por este movimiento, se lleva a cabo la floculación peri-cinética o browniana. Las fuerzas que afectan la floculación browniana son la repulsión de la doble capa, la retardación hidrodinámica y las fuerzas de atracción de Van der Waals. A pesar de que este movimiento es una fuerza mezcladora natural, casi siempre es necesaria una energía adicional de mezclado.

##### *Floculación ortocinética*

En muchos casos se ha observado que la agitación acelera la agregación de las partículas coloidales. La floculación ortocinética es debida a diferencias de velocidades entre las partículas creadas por el movimiento del líquido. Los cambios espaciales de velocidad han sido caracterizados por un gradiente de velocidad ( $G$ ). En estos sistemas la velocidad del fluido varía espacialmente y temporalmente. Las partículas que siguen el movimiento del fluido también tendrán velocidades distintas, de tal forma que existen oportunidades para los contactos interpartícula.

#### **1.4.5 Coagulantes y floculantes**

Los coagulantes y floculantes son sustancias que desestabilizan los coloides y favorecen la formación de los flóculos para lograr una buena separación. Los coagulante y floculantes se clasifican en inorgánicos y orgánicos de acuerdo con

sus características químicas. A continuación se describen aquellos que son más comúnmente usados en el tratamiento del agua.

**a) Coagulantes Inorgánicos**

Los dos coagulantes principalmente usados en el tratamiento de aguas son las sales de aluminio y de hierro en forma de sulfatos y cloruros, los cuales actúan como coagulantes y floculantes a la vez (Kemmer y McCallion, 1993). Cuando las sales metálicas de hierro y aluminio se agregan al agua, primeramente se hidrolizan. El proceso de hidrólisis es bastante complejo y se forman varios productos intermedios como los complejos hidroxialuminosos (para el caso del aluminio). Una representación general de este proceso se muestra en la figura 1.7 (Metcalf, 1996).

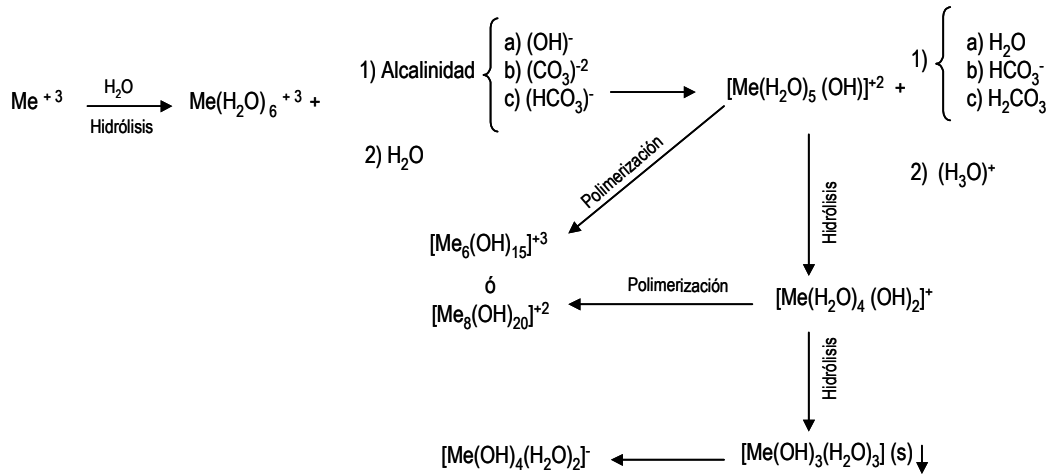


Figura 1.7 Química de coagulación de las sales metálicas (Fe y Al).

Como las reacciones de hidrólisis siguen un proceso por etapas, la efectividad del hierro y del aluminio varían con el tiempo (Metcalf, 1996). Tanto los iones metálicos hidratados como los compuestos poliméricos pueden ser adsorbidos rápidamente por las partículas de agua produciendo su desestabilización.

Los coagulantes metálicos son muy sensibles al pH y a la alcalinidad. Si el pH no está dentro del intervalo adecuado, la clarificación es pobre y el hierro o el aluminio puede solubilizarse y generar problemas al usuario del agua (Kemmer y McCallion, 1993).

Los intervalos de pH convenientes para la zona de coagulación óptima de algunas sales son:

Alumbre: entre 5 y 7.5.

Sulfato férrico: entre pH 4.0 y 7.0 y por encima de 9.0.

Cloruro férrico: desde pH 4.0 a 6.5 y por encima de 8.5.

Sulfato ferroso: por encima de pH 8.5 (alrededor de 9.5).

El uso de estos coagulantes generan lodos voluminosos que crean problemas de disposición, además de las dificultades que tiene su desecación.

### ***b) Coagulantes Orgánicos***

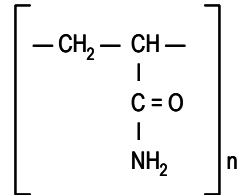
Un coagulante orgánico es un polímero que está constituido de cadenas de pequeñas sub-unidades o monómeros. Las cadenas pueden ser lineales o ramificadas. De acuerdo con su origen, los polielectrolitos se dividen en naturales y sintéticos (Metcal, 1996). Los primeros son de origen biológico entre ellos, los derivados de almidón, celulosa y alginatos, y los segundos son monómeros simples que se polimerizan para formar sustancias de alto peso molecular. Su eficacia es mayor que la de los polímeros naturales (entre 10 a 15 veces mas), pero considerablemente mas costosos.

Los polielectrolitos se clasifican según el carácter iónico de su grupo activo en polímeros no iónicos, polielectrolitos catiónicos, polímeros aniónicos:

- ***Polímeros no iónicos:***

Este grupo comprende las poliacrilamidas de masa molecular entre 1 y 30 millones. Son floculantes efectivos por su capacidad de atraer y mantener

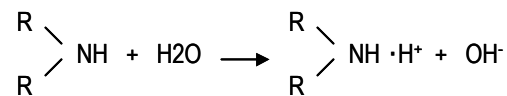
partículas coloidales en sitios polares de la molécula. Los no iónicos y cuaternarios sólo son influidos débilmente por el pH.



Poliacrilaminas

- **Polielectrolitos catiónicos**

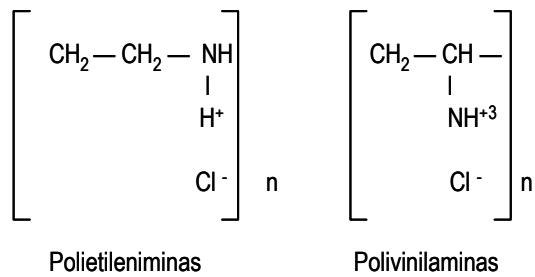
En sus cadenas tienen una carga eléctrica positiva debida a la presencia de grupos amino, inmino o amonio cuaternario, como el polivinil piridina y bromuro de butil. Una poliamina se hidroliza en agua como sigue:



Poliamina

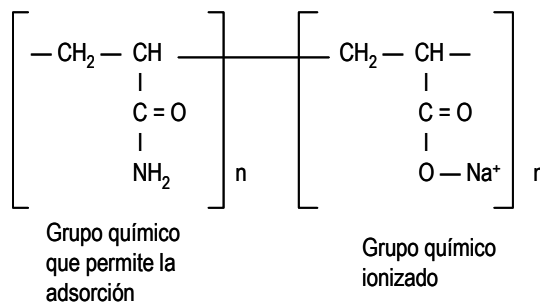
Puesto que la hidrólisis genera grupos  $\text{OH}^-$ , cuando el pH es alto, la reacción es forzada hacia la izquierda y el polímero se vuelve no iónico. Sin embargo los polímeros cuaternarios son menos sensibles al pH permaneciendo activos en rangos mas amplios de pH (Kemmer y McCallion, 1993).

Los polímeros catiónicos son utilizados mas frecuentemente para la neutralización de las partículas suspendidas cargadas negativamente formando microfloculos. Los polímeros de alta carga son requeridos para la desestabilización de las suspensiones de mayor estabilidad y poseen mas cargas disponibles a lo largo de su longitud. Estos últimos forman macrofloculos y son utilizados principalmente como floculantes.



- **Polímeros aniónicos**

Tienen masa molecular de algunos millones, caracterizados por la coexistencia de grupos que permiten la adsorción y grupos ionizados negativamente (grupos carboxílicos y sulfúricos), cuyo papel consiste en provocar la extensión del polímero. Por esta razón, son usados como floculantes y en la desecación de lodos. El más conocido es la poliacrilamida parcialmente hidrolizada en sosa. A pH bajos tienden a volverse no iónicos.



Los polielectrolitos pueden funcionar como coagulantes primarios y/o floculantes. El tipo de carga, la carga por unidad de masa (densidad de carga) y el peso molecular determinan la aplicabilidad de cada polímero para un uso específico. Un polímero con una alta densidad de carga no es necesariamente mejor que uno con una baja densidad de carga; lo mismo es verdad para el peso molecular.

Tabla 1.3 Características de los polímeros orgánicos.

	Clase	Intervalos PM	Forma y Disponibilidad
1.	<b>Coagulantes catiónicos:</b>	Menor que 100 000	Todos disponibles como soluciones acuosas
	Poliaminas		
	Policuaternarios		



	Poli CDADMA		
	Epi-DMA		
<b>2.</b>	<b>Floculantes catiónicos:</b>	Mayor que 1000 000	Polvos o emulsiones
	Copolímeros de:		
	Acilamida y DMAEM		
	Acilamida y CDADMA		
	Aminas Mannich		
<b>3.</b>	<b>Floculantes no iónicos:</b>	Mayor que 1000 000	Polvos o emulsiones
	Poliacrilamidas		
<b>4.</b>	<b>Floculantes aniónicos:</b>	Mayor que 1000 000	Polvos o emulsiones
	Poliacrilatos		
	Copolímeros de acilamida y acrilato		

Nota: CDADMA: cloruro de dialil-dimetil amonio  
 Epi: epíclorhidrina  
 DMA: dimetilamina  
 DMAEM: dimetil-aminoetil-metacrilato  
 (Fuente: Kemmer y McCallion, 1993)

La acción de los polielectrolitos puede ser dividida en tres categorías generales (Metcalf, 1966):

**Primera categoría:** los polielectrolitos actúan como coagulantes reduciendo la carga de las partículas. Puesto que las partículas del agua residual están cargadas negativamente, se emplean polielectrolitos catiónicos de bajo peso molecular y se considera que estos son coagulantes primarios. Aunque muestran cierta tendencia a enlazar, no son particularmente efectivos como floculantes (Kemmer y McCallion, 1993).

**Segunda categoría:** los polielectrolitos que están construyendo puentes entre partículas. En este caso, los polímeros son aniónicos y no iónicos. Un puente es formado cuando dos o más partículas llegan a ser absorbidas a lo largo de la longitud del polímero. Las partículas unidas por puentes se unen otras partículas unidas por puentes durante el proceso de floculación. El tamaño de las partículas tridimensionales resultantes crece hasta que ellas puedan ser removidas fácilmente por sedimentación.

**Tercera categoría:** La acción de los polielectrolitos puede ser clasificada como una coagulación-formación de puentes, los cuales resultan del uso de polímeros catiónicos de peso molecular extremadamente alto. Además de disminuir la carga, estos polielectrolitos también construyen puentes.

A diferencia de las sales minerales, los polímeros no producen flóculos voluminosos y no afectan al pH, ni su desempeño es muy sensible al pH del agua. En general reducen de 50 a 75 % la cantidad de lodo (Kemmer y McCallion, 1993).

La dosis de los polielectrolitos depende del tipo de agua, pero en general cuando se usa como ayuda de la clarificación de aguas naturales su dosis varía de 0.5 a 1 ppm, y de 1 a 2 ppm cuando se usa como coagulante. Para el tratamiento de aguas residuales las dosis son mayores.



## **2. METODOLOGÍA**

El alcance de la experimentación incluye la caracterización del agua residual, la selección del desestabilizante y las pruebas de flotación con aire disuelto.

### **2.1 MUESTREO Y CARACTERIZACION DEL AGUA RESIDUAL**

Todas las pruebas experimentales se realizaron con el agua residual procedente de la Refinería Francisco I. Madero (figura 2.1), la cual se localiza en el margen izquierdo del río Pánuco, casi en su desembocadura al Golfo de México, en Tampico, Tamaulipas. La refinería cuenta con 22 plantas de proceso en operación, donde se llevan a cabo, la destilación atmosférica, la destilación al vacío, la desintegración catalítica, el hidrotratamiento y la petroquímica.

La refinería cuenta con un sistema de tratamiento primario con una capacidad de 100 lps, compuesto por tres etapas de separación por gravedad, el cual recibe el agua residual procedente del drenaje aceitoso (50 lps) y del drenaje pluvial (50 lps). Posteriormente el agua tratada se envía a una planta de tratamiento biológico operada por la empresa GEMA S. de R. L. de C. V. quien después devuelve el agua tratada a la refinería con la calidad necesaria (ver tabla 2.1) para su utilización en los sistemas de enfriamiento.

Sin embargo, debido a que la calidad procedente del sistema de tratamiento de la refinería no cumple con los límites establecidos por la empresa GEMA (ver tabla 2.1), sólo se envían 70 lps del agua tratada en la refinería y se mezclan con 29 lps con el agua de la Laguna de Patos. El resto del agua procedente del sistema de tratamiento primario se vierte directamente al canal Varaderos. Las descargas que la refinería vierte al canal deben cumplir con la normatividad vigente en materia de agua (NOM-001 SEMARNAT-1996). Además, la refinería ha establecido límites

máximos de contaminantes en sus descargas como parte de su control interno, (ver tabla 2.1).

Tabla 2.1 Características del agua establecidas en el convenio de la refinерía con la empresa GEMA S. de R. L. de C. V. y límites máximos permisibles establecidos en la NOM-001 SEMARNAT-1996 y el control interno en la refinерía.

Parámetro	Condiciones de la planta GEMA			Descarga de la refinерía	
	Influyente de Refinería	Influyente Laguna de Patos	Efluyente tratado en GEMA	Límite máximo permisible NOM-001 (P.M)	Límites máximos establecidos por la refinерía
Flujo nominal, L/s	105	35	133		
Flujo mínimo, L/s	105	10	109		58
Flujo máxima, L/s	105	49	146		139
Ca (ppm CaCO <sub>3</sub> )	360	200-300	120		
Mg (ppm CaCO <sub>3</sub> )	300	80-180	60		
Na (ppm CaCO <sub>3</sub> )	1,000	100-175	60		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm CaCO <sub>3</sub> )	240	140-170	98		
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> (ppm CaCO <sub>3</sub> )	100	20-30	15		
Cl <sup>-</sup> (ppm CaCO <sub>3</sub> )	560	85-130	53		
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (ppm)	960	140-300	75		
DT (ppm CaCO <sub>3</sub> )	850	280-480	180		
DC (ppm CaCO <sub>3</sub> )	340	160-200	0		
STD (ppm)	2,156	500-822	255-300		
SST (ppm)	30	19	0	40/60 (75/125)	120
SiO <sub>2</sub> (ppm)	45	18	12		
Fenoles (ppm)	6	0	-		
N-NH <sub>3</sub> (ppm)	21	0	0.04	15	
Coliformes Fecales (NMP/100 ml)	40,000	-	0		
Conductividad (mmhos/cm)	2,800	-	600-800		
SAAM (ppm)	82	-	0		
DBO total (ppm)	85	2	15		
DQO total (ppm)	470	40	45	30	
GyA (ppm)	70	0	0	15	20
pH	6 a 9	8.3	6.8	5 a 10	7 a 9
S <sup>=</sup> (ppm)	30	-	0.5		
PO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (ppm)	30		0.5	5	
Color (unidades Pt-Co)		No se incluyen			100
Temperatura °C				40	

El agua residual analizada en este estudio experimental fue obtenida en la descarga de los tornillos helicoidales (figura 2.2) procedente de los separadores API, antes de que ésta ingresara a la segunda etapa de separación. El muestreo se realizó en el mes de agosto, fue puntual y el agua se trasladó en tambos de 200 litros hasta las instalaciones del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), ubicado en Cuernavaca, Morelos, donde se desarrollaron las pruebas experimentales. Además, se muestreo el agua residual por un laboratorio externo de la región para llevar a cabo una caracterización del agua residual.



Figura 2.1 Refinería Fco. I. Madero.  
(Fuente: [http://pemex/foto\\_ref.html](http://pemex/foto_ref.html))



Figura 2.2 Transportadores de tornillo.

## 2.2 SELECCIÓN DEL DESESTABILIZANTE DE ACEITE EMULSIFICADO Y DOSIS ÓPTIMAS

Las pruebas de jarras preliminares tuvieron el objetivo de evaluar el desémulsificante con mayor remoción en DQO, las pruebas de jarras finales sirvieron para determinar la dosis y el desémulsificante con mayores ventajas, que además fue el que se usó para las pruebas de flotación con aire disuelto (DAF).

### 2.2.1 Pruebas de jarras

#### *Descripción del equipo*

Las pruebas para la selección de desestabilizante se realizaron en un equipo de pruebas de Jarras Phipps & Bird, modelo 7790-400, con seis paletas de 7.5 x 2.5 cm, para vasos de precipitado de un litro, tacómetro integrado y base con iluminación (ver figura 2.3).



Figura 2.3 Equipo para pruebas de jarras Phipps & Bird.

### *Metodología de las pruebas de Jarras*

El agua residual transportada en los barriles de 200 litros se homogenizó mediante un agitador, inmediatamente después se tomaron muestras de un litro para realizar las pruebas de Jarras y para determinar la demanda química de oxígeno (DQO), turbiedad, temperatura y pH del agua muestreada. Los desemulsificantes se prepararon en soluciones de acuerdo a las recomendaciones del proveedor. A las muestras de agua aceitosa, se les dosificó una cantidad de reactivo determinada con una micropipeta, y se agitaron por 5 minutos a 100 rpm. Posteriormente, la velocidad de agitación se redujo hasta 30 rpm, durante 25 minutos. En esta fase se produjo la floculación. Al terminar la agitación, se dejó reposar durante 25 minutos. Finalmente, se tomaron las muestras del agua clarificada, mediante una manguera de diámetro pequeño haciendo una purga inicial (ver figura 2.4). Cuando las pruebas se realizaron adicionando un coagulante y un floculante, este último se adicionó al inicio de la fase de agitación lenta.

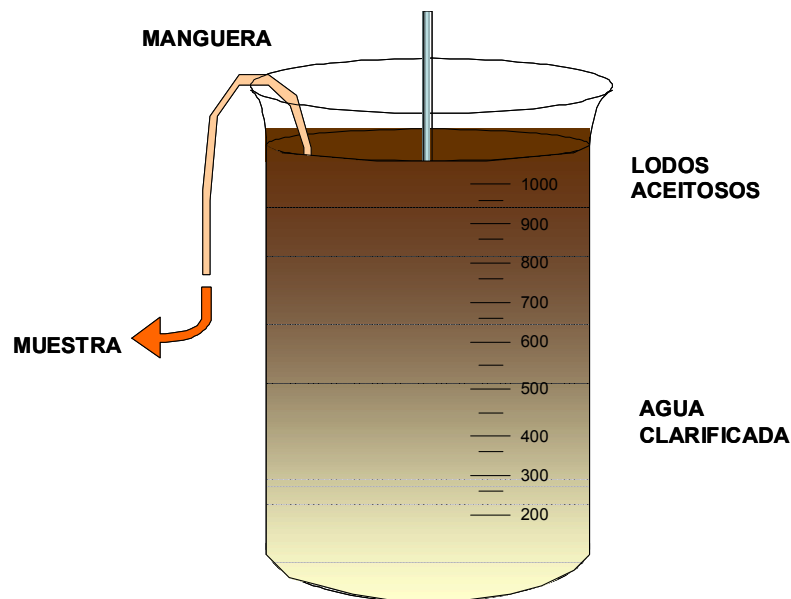


Figura 2.4 Toma de muestra del agua clarificada en la prueba de jarras.



## 2.2.2 Selección preliminar de los desestabilizantes

En una primera fase del estudio se realizó una comparación preeliminar con trece reactivos químicos comercialmente disponibles en el país (ver tabla 2.2). De esta evaluación preeliminar, se seleccionaron los reactivos que dieron mejores resultados en la remoción de turbiedad y DQO, determinando así, la dosis óptima

Tabla 2.2 Reactivos químicos usados en las pruebas de jarras.

Reactivo Químico	Naturaleza	Función	Características
Sulfato de Aluminio $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Inorgánico	Coagulante	
Poly CAT		Coagulante	
PAX-XL19	Inorgánico	Coagulante *	Polihidroxiclорuro de aluminio
PAX-XL60S	Inorgánico	Coagulante *	Policloruro silicato de aluminio
PAX-16S	Inorgánico	Coagulante *	Policloruro de aluminio
Cloruro férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )	Inorgánico	Coagulante	
Ferix-3	Inorgánico	Coagulante *	Basado en hierro trivalente ( $Fe^{+3}$ )
HCl	Inorgánico	Rompedor de emulsión	
Ecofloc 432*	Orgánica	Floculante	Poliacrilamida moderadamente catiónica de alto peso molecular
A-1638	Orgánica	Floculante *	Poliacrilamida aniónica de alto peso molecular
C-1288	Orgánica	Floculante *	Poliacrilamida catiónica de alto peso molecular
C-1781	Orgánica	Floculante *	Poliacrilamida catiónica de alto peso molecular
C-1008	Orgánico	Floculante *	PoliDADMAC (cloruro de polidialil-dimetil amonio) de medio peso molecular

\*Productos distribuidos por KEMWATER de México, S. A. de C. V.

### **2.2.3 Determinación de la mejor alternativa para el rompimiento de la emulsión**

En la segunda etapa del estudio, se hicieron pruebas de jarras con el grupo de reactivos seleccionados en la prueba preeliminar para seleccionar el reactivo y la dosis óptima o la combinación de ellos con la cual se harían las pruebas de flotación con aire disuelto. En el caso de las combinaciones, primero se determinó la dosis óptima de los reactivos químicos inorgánicos o coagulantes minerales (sulfato de aluminio y cloruro férrico). La dosificación del reactivo se hizo a partir de una solución madre del 1% del reactivo. Se hizo una primera prueba en que las concentraciones del reactivo en las jarras de agua residual fueron de 20, 40, 60, 80, 100 y 120 mg/l, para hacer una preselección de la dosis óptima. Posteriormente se hizo una selección fina dosificando con incrementos de 5 mg/l dentro del intervalo óptimo encontrado previamente.

Después se hicieron las pruebas para determinar las dosis óptimas de los polímeros seleccionados, con la previa adición del coagulante mineral en la dosis óptima. La dosificación de los polímeros fue a partir de soluciones preparadas al 0.1 % de acuerdo con las recomendaciones del proveedor. En esta fase del estudio, el criterio de selección fue en función de la remoción de grasas y aceites, DQO y turbiedad, además se determinó el volumen de lodos generados.

### **2.2.4 Evaluación de la remoción de aceite**

La selección de los reactivos y su dosis óptima se hicieron dependiendo del nivel de remoción, calculado de la siguiente manera:

$$\%n = 100 - \left( \frac{p_d}{p_a} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

donde  $p_a$  y  $p_d$  representan las concentraciones de los parámetros antes y después de aplicar los tratamientos, respectivamente.

## 2.3 PRUEBAS DE FLOTACIÓN CON AIRE DISUELTO

El objetivo de estas pruebas fue determinar cuales eran las condiciones de presión, y recirculación a las que se debe de operar el sistema de flotación con aire disuelto para tener mayor remoción y menor concentración en DQO, turbiedad y grasas y aceites, en el agua tratada, para tres aguas residuales con diferentes concentraciones de DQO, para lo cual se usó la dosis óptima y el emulsificante determinado en la etapa anterior.

### 2.3.1 Diseño experimental

La eficiencia del proceso se determinó midiendo en la concentración de Grasa y Aceites, DQO y turbiedad en el agua tratada (variables dependientes). Las tres variables independientes del experimento, también llamados “factores” fueron: la presión de presurización (P), la relación de volumen recirculado (R) y la concentración de DQO inicial del agua, esta última debido a que se utilizaron tres aguas residuales con diferente concentración inicial de DQO. De manera similar se trabajó con tres niveles de presión y recirculación. A continuación se muestran los tres niveles de cada uno de los factores que fueron las variables independientes.

$P_1 = 35$ psig	$R_1 = 5$ %	$C_1 =$ Baja (1700 mg/l DQO)
$P_2 = 45$ psig	$R_2 = 12.5$ %	$C_2 =$ Media (3650 mg/l DQO)
$P_3 = 55$ psig	$R_3 = 20$ %	$C_3 =$ Alta (5600 mg/l DQO)

Así se generó un diseño factorial  $3^3$  (Ver en anexo A mayor información de este diseño) con un total de 27 combinaciones de tratamientos con una sola réplica, que se muestran en la tabla 2.3. El efecto de los tratamientos se determinó a

través del valor obtenido del parámetro y del porcentaje de remoción (n) para cada uno de ellos mediante la expresión 2.1 citada.

Tabla 2.3 Arreglo del diseño experimental para las pruebas de flotación.

No. de prueba	Recirculación %	Presión Puig	Concentración Inicial (DQO mg/l)
1	5.0	35	1700
2	12.5	35	1700
3	20.0	35	1700
4	5.0	45	1700
5	12.5	45	1700
6	20.0	45	1700
7	5.0	55	1700
8	12.5	55	1700
9	20.0	55	1700
10	5.0	35	3650
11	12.5	35	3650
12	20.0	35	3650
13	5.0	45	3650
14	12.5	45	3650
15	20.0	45	3650
16	5.0	55	3650
17	12.5	55	3650
18	20.0	55	3650
19	5.0	35	5600
20	12.5	35	5600
21	20.0	35	5600
22	5.0	45	5600
23	12.5	45	5600
24	20.0	45	5600
25	5.0	55	5600
26	12.5	55	5600
27	20.0	55	5600

Los resultados obtenidos de las pruebas de flotación se analizaron estadísticamente de acuerdo con el diseño establecido, mediante el paquete de cómputo STATISTICA 6.0.

### 2.3.2 Descripción del equipo de flotación

La experimentación de flotación con aire disuelto (DAF) se llevó a cabo en un equipo como el que se muestra en la figura. 2.5. Se dispuso de un tanque de presurización de acero inoxidable con capacidad de 3.5 litros de 30 cm de alto por 20 cm de diámetro, con tapa desmontable, un manómetro, un difusor de aire, válvulas de suministro de aire, alivio y liberadora de presión. Un tanque flotador de vidrio de 15 cm de diámetro, con capacidad de 5 litros, un compresor que alcanza una presión máxima de 100 psig.

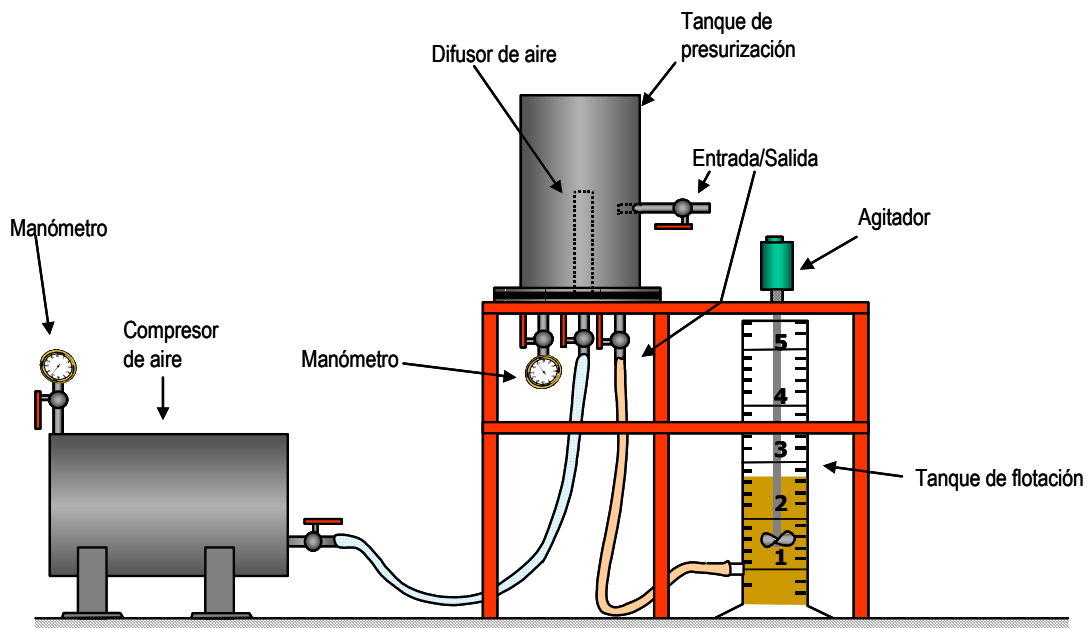


Figura 2.5 Esquema del sistema de flotación con aire disuelto.

### 2.3.3 Metodología de las pruebas de recirculación y presión

A continuación se describe la metodología que se adaptó para la parte experimental de las pruebas de flotación.

1. Se homogenizó el agua residual del tambo con un impulsor mecánico.

2. Se midió el valor de DQO, y se ajustó al valor de DQO de acuerdo al diseño experimental, agregando o quitando grasa del agua.
3. Se caracterizó el agua residual determinando DQO, grasas y aceites, turbiedad, pH y conductividad.
4. Del agua previamente preparada se tomó una parte para su clarificación, mediante el equipo de Jarras, usando la dosis y el tipo de desemulsificante determinado en la primera etapa experimental, hasta obtener tres litros de agua clarificada.
5. El agua clarificada se colocó en el tanque de presurización y se cerró el tanque.
6. Por otro lado en el flotador se colocaron cuatro litros del agua residual preparada, homogenizando previamente.
7. Se colocó el agitador dentro del flotador, y se inició la agitación. En este momento se agregó la dosis de desemulsificante requerida, considerando un tiempo de cinco minutos de agitación.
8. Un minuto después de agregar el desemulsificante se encendió el compresor para presurizar el agua clarificada hasta la presión de prueba, manteniendo constante esa presión durante dos minutos.
9. Cumplidos los tiempos de la agitación y la presurización, se apagó el agitador y lentamente se abrió la válvula de recirculación, que permitió la entrada de agua presurizada al flotador, hasta conseguir el volumen necesario según la recirculación correspondiente a la prueba (Por ej. para una recirculación de 5 % se requirió de 200 ml de agua presurizada).

10. El agua del flotador se dejó reposar 15 minutos, durante este tiempo se desconectó la manguera que va al flotador, para poder tomar las muestras de agua tratada.

11. Se tomaron las muestras de agua tratada, previa purga.

10. Se analizaron DQO y grasas y aceites en laboratorio y en campo, se midieron directamente turbiedad, pH, temperatura y conductividad.

13. Una vez concluida la prueba se lavó el equipo y se volvió a repetir este proceso cambiando los valores de presión, recirculación y la calidad del agua residual, hasta concluir con las pruebas necesarias del diseño.

#### **2.3.4 Pruebas de variación de temperatura**

Debido a que en la refinерía Francisco I. Madero, la temperatura promedio del agua residual procedente del API tiene una temperatura de 40 °C, y la temperatura promedio en la planta piloto del IMTA, en Cuernavaca, es de 25 °C, se realizó una prueba de flotación a 25 °C y otra a 40 °C, con presión de 60 psig y recirculación de 30 % con la finalidad de obtener información sobre el efecto de la temperatura en la separación de las grasas y aceites, y deducir el comportamiento que se espera en la refinерía aunque las pruebas de flotación se realicen en el IMTA a 25 °C.

Para efectuar estos experimentos primero se homogeniza el agua aceitosa. Se obtiene un volumen de dos litros de agua presurizada, la cual se utiliza para la recirculación. Se toman dos litros de agua aceitosa y se calientan en baño maría hasta la temperatura de prueba. Posteriormente el agua se coloca en la probeta. El resto de la prueba se realiza de manera similar al procedimiento indicado en las pruebas de recirculación y presión.

### **2.3.5 Medición de Turbiedad, pH, Temperatura, Demanda Bioquímica de Oxígeno y Grasas y Aceites.**

#### *Turbiedad*

La turbiedad se midió con un espectrofotómetro de rango visible marca Hach modelo DR/2000, calibrado con soluciones de formacina por lo que se midió la turbidez en unidades de turbidez de formacina (UFT), sin embargo 1FTU=1NTU.

#### *pH, y Temperatura*

Se midieron mediante un potenciómetro marca Cole Parmer modelo Digi-Sense.

#### *Demanda Química de Oxígeno (DQO)*

Se midió mediante la técnica de espectrofotometría de rango visible por reflujó en tubo cerrado, con el apoyo de un reactor de digestión marca Hach y el espectrofotómetro marca Hach modelo DR/2000.

#### *Grasas y Aceites*

Se determinaron mediante la técnica de Grasas y aceites para agua con el método por hexano.





### 3. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL

En el momento que se muestreo el agua residual en tambos para transportarlos al IMTA, se tomó una muestra del agua en el sitio, para enviarla a analizar en un laboratorio externo, el cual reportó los resultados que se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Caracterización en sitio del agua residual.

Parámetro	Concentración (mg/l)
G y A	5,086
DQO	4,526
SST	254
SDT	1,142
Sulfatos	333
Cloruros	174
Sulfuros	47
Fluoruros	4
Fenoles	1
Amoníaco	11
SAAM	15
Alcalinidad	166
Dureza	431
pH	7
Conductividad	2,182

Nota: pH es adimensional y Conductividad se presenta en  $\mu\text{S/cm}$ .

En el laboratorio del IMTA se midieron algunos de los parámetros fisicoquímicos del agua. El pH promedio fue de 7.62, la conductividad de 1517  $\mu\text{S/cm}$ , la DQO de 1218 mg/l, la turbiedad de 322 FTU (Unidades de turbidez de formacina, 1 FTU = 1 NTU) y 151 mg/l en grasas y aceites (G y A). El aspecto del agua residual se muestra en la figura 3.1. La temperatura a la cual se llevaron a cabo todas las pruebas osciló entre los 24 y 28°C. Si se compara la caracterización del agua residual realizada en el sitio, con los valores medidos, después que la muestra fue transportada, se puede observar que los valores de DQO y G y A, disminuyeron

considerablemente, lo cual se atribuye al tiempo de transporte y a que las grasas se adhieren al recipiente de plástico.



Figura 3.1 Agua residual de la Refinería Fco. I. Madero.

## 3.2 SELECCIÓN DE LA DOSIS ÓPTIMA DE COAGULANTE-FLOCULANTE

### 3.2.1 Selección preliminar de los reactivos

Las primeras pruebas se dividieron en dos grupos. El primer grupo comprendió el uso de sales de aluminio y fierro (coagulantes minerales, que en adelante serán denominados como reactivos inorgánicos), Polycat y HCl solas o combinadas con el Ecofloc 432 y el segundo por reactivos comerciales distribuidos por KEMWATER de México, S. A. de C. V. los cuales son PAX-XL19, PAX-XL60S, PAX-16S y Ferix-3 de naturaleza inorgánica y el A-1638, C-1288, C-1781 y el C-1008 los cuales son polielectrolitos y que en adelante se les denominará como reactivos orgánicos independientemente de la función que desempeñen. La figura 3.2 muestra la formación de flóculos.

Los resultados del primer grupo se muestran en la tabla 3.2. Casi todos los reactivos dieron buenos resultados con remociones en DQO alrededor del 80 % y en turbiedad alrededor del 90 %, excepto en el caso del HCl, cuya remoción de DQO y turbiedad fue 66 % y 67 %, respectivamente.



Figura 3.2 Formación de flóculos.

Tabla 3.2 Comparación preliminar de las combinaciones del primer grupo de reactivos.

Coagulante		Floculante		pH	Turbiedad FTU	DQO mg/l	% Remoción	
Tipo	Dosis mg/l	Tipo	Dosis mg/l				DQO	Turb.
Sulfato de Aluminio	21	Ecofloc 432	12	7.42	23	291	81	91
Sulfato de Aluminio	50			6.91	48	326	79	81
PolyCat	450	Ecofloc 432	15	7.11	26	285	81	90
Acido Clorhídrico *	560			1.65	83	520	66	67
Cloruro férrico	16	Ecofloc 432	12	7.43	27	289	81	89
Cloruro férrico	24			7.45	71	359	76	72
Muestra inicial				7.36	249	1517		

\*Nota: El ácido clorhídrico es un rompedor de emulsión no un coagulante.

Los resultados del segundo grupo de reactivos se muestran en la tabla 3.3. Las combinaciones que tuvieron mejores remociones de DQO, fueron del reactivo orgánico C-1008 con C1288 y C-1781, con las cuales se obtuvo 91 % de remoción en DQO y entre 71 y 76 % de remoción en turbiedad. Sin embargo la combinación

del PolyCat y el Ecofloc 432 obtuvo el 90 % en la remoción de turbiedad y 81 % en la remoción de DQO, por lo que también se consideró como una de las mejores opciones (del primer grupo). Cabe señalar que estas pruebas se desarrollaron de manera preliminar, agregando los reactivos hasta obtener la formación de flóculos.

Tabla 3.3 Comparación preliminar de las combinaciones del segundo grupo.

Coagulante		Floculante		pH	Turbiedad FTU	DQO mg/l	% Remoción	
Tipo	Dosis mg/l	Tipo	Dosis mg/l				DQO	Turb.
Ferix-3	6	A-1638	6	7.76	87	188	86	60
PAX-XL60S	6	A-1638	6	7.66	77	191	86	64
PAX-16S	4	A-1638	4	7.82	102	220	83	53
C-1008	60	A-1638	6	7.32	100	470	64	54
Ferix-3	2	C-1288	2	7.66	78	150	89	64
PAX-XL19	2	C-1288	2	7.67	77	164	88	64
PAX-XL60S	2	C-1288	2	7.74	80	167	87	63
PAX-16S	2	C-1288	2	7.83	74	442	66	66
C-1008	20	C-1288	2	7.88	63	114	91	71
Ferix-3	4	C-1781	4	7.69	113	185	86	48
PAX-XL19	4	C-1781	4	7.54	123	250	81	43
PAX-XL60S	4	C-1781	4	7.55	107	203	85	51
PAX-16S	4	C-1781	4	7.61	123	232	82	43
C-1008	20	C-1781	2	7.72	51	113	91	76
Muestra inicial				7.36	216	1316		

Cuando se desarrollaron las pruebas de jarras con los reactivos orgánico se observó que la formación del flóculo se presentaba agregando sólo uno de ellos, es decir presentaron características como coagulante-floculante a pesar de que el proveedor los recomendara como uno u otro. Por lo que se decidió comparar las combinaciones seleccionadas con la dosificación exclusiva de un reactivo orgánico. Los resultados de estas pruebas se muestran en la tabla 3.4. Las remociones de DQO de las combinaciones (coagulante-floculante) son muy similares a las que se obtuvieron usando únicamente un reactivo orgánico.

El uso de dos reactivos para el proceso de coagulación-floculación, implica mayor inversión en dinero y tiempo (para la preparación y aplicación de las soluciones), a este nivel experimental por lo que se optó por seleccionar solamente los

siguientes: Ecofloc 432, C-1288 y C-1781, con los cuales se continuaron las pruebas de optimización de pH y dosificación fina. La figura 3.3 muestra la apariencia del agua durante las pruebas de jarras.

Tabla 3.4 Comparación entre la adición de uno y dos reactivos.

Coagulante		Floculante		pH	Turbiedad FTU	DQO mg/l	%Remoción		Aceite libre ml/litro agua
Tipo	Dosis mg/l	Tipo	Dosis mg/l				DQO	Turb.	
PolyCAT	360	Ecofloc 432	12	8.50	17	129	79	96	26
C-1008	20	C-1288	2	8.05	32	147	76	92	32
C-1008	20	C-1781	2	8.05	29	142	77	93	32
		Ecofloc 432	2	8.10	41	148	76	89	40
		C-1288	2	8.10	33	148	76	91	24
		C-1781	2	8.10	38	144	77	90	40
Muestra inicial				7.75	380	622			34



Figura 3.3 Agua residual antes y después de las pruebas de jarras.

### 3.2.2 Optimización de pH

Se realizó la prueba de optimización de pH únicamente agregando el floculante C-1288 en una dosis de 2 mg/l. La figura 3.4 muestra que la remoción de turbiedad fue decreciendo con el aumento de pH. A partir de una muestra de agua con una turbiedad de 380 FTU a un pH de 4.9 se obtuvo un agua con un pH de 24 FTU (ver tabla del Anexo C.3), lo que representa alrededor del 93 % de remoción, que fue la mayor remoción. Sin embargo, no se observaron cambios importantes en la remoción de DQO, la cual se mantuvo prácticamente constante, dentro del 74 y 78 %. Con base en estos resultados se decidió, llevar a cabo todos los experimentos sin ajuste de pH. Lo anterior confirma la capacidad que tienen los reactivos orgánicos de poder trabajar en un ámbito amplio de pH.

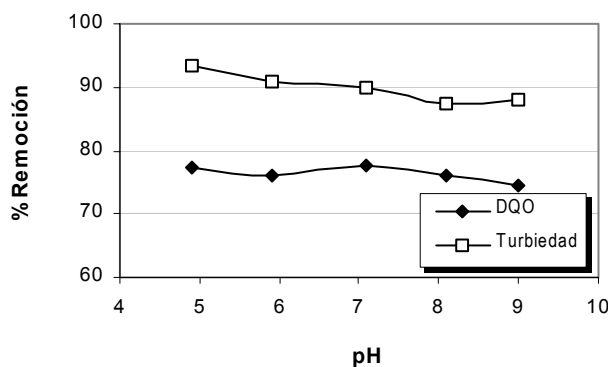


Figura 3.4 Efecto del pH en la remoción de turbiedad y DQO para el floculante C-1288.

### 3.2.3 Dosis óptima con los reactivos orgánicos (polielectrolitos)

Estas pruebas se realizaron a partir de un agua residual cuyo DQO era 1400 mg/l, pH de 7.4 y turbiedad de 250 FTU. En la figura 3.5 a) se observa un rápido aumento en la remoción de DQO conforme aumenta la dosis del reactivo orgánico, hasta un máximo o un punto de inflexión, en el que comienza a reducirse la remoción o se mantiene casi constante. Para el C-1288, la máxima remoción de DQO (89 %) se obtuvo con la dosis de 1 mg/l, a este punto le corresponde

alrededor del 85 % en remoción de turbiedad. Para el C-1781 la mayor remoción de DQO fue de 90.5 % para una dosis de 2 mg/l sin embargo, con 1 mg/l se tuvo el 89.9 %, y por cuestión de costo se eligió 1 mg/l como la dosis óptima, con la que se tuvo 85 % de remoción en turbiedad. En el caso del Ecofloc 432, las mayores remociones se obtuvieron con una dosis de 2 mg/l (90.6 % en DQO y 92 % en turbiedad), sin embargo la diferencia con 1 mg/l (90.4 % en DQO y 89.2 % en turbiedad), fue muy pequeña por lo que se consideró 1 mg/l como la dosis óptima. Las diferencias entre los tres reactivos orgánicos son muy pequeñas, alrededor de 1.1 unidades porcentuales para DQO y 5 unidades porcentuales para la turbiedad, por lo que cualquiera de ellos se podrían lograr buenos resultados. La generación de lodos fue alrededor de 6.5 ml por litro de agua tratada, de apariencia compacta y color oscuro.

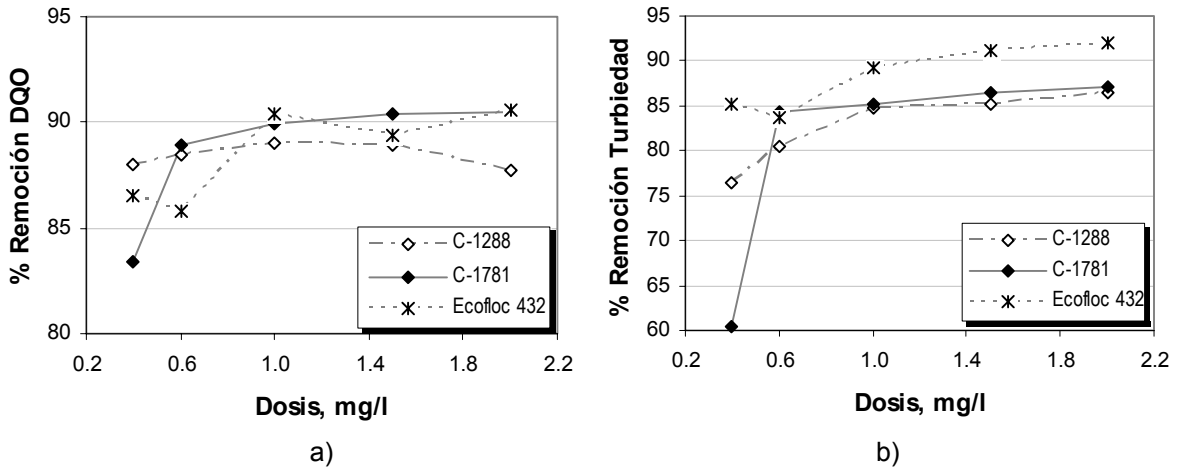


Figura 3.5 Remoción de a) DQO y b) turbiedad para diferentes dosis de los reactivos C-1288, C-1781 y Ecofloc 432.

### 3.2.4 Dosis óptima con reactivos inorgánicos (coagulantes minerales)

Posteriormente, se hicieron pruebas de jarras con los reactivos inorgánicos más comúnmente usados como coagulantes en el tratamiento de agua: sulfato de aluminio ( $Al_2SO_4$ ) y cloruro férrico ( $FeCl_3$ ). Con el fin de determinar la dosis óptima de cada uno de ellos se probaron dosis de 20 a 120 mg/l del reactivo orgánico con



intervalos de 20 mg/l. Estas pruebas se llevaron a cabo durante varios días, siempre caracterizando el agua residual inicial (dicha información puede ser consultada en el la tabla C.1 del Anexo C). Las características promedio del agua residual fueron:

pH	Temperatura °C	Conductividad milisiems	DQO mg/l	Turbiedad FTU	Grasas y aceites mg/l
7.6	26	1517	1218	322	151

Las figura 3.6 a) y b) muestran las remociones de DQO, turbiedad y grasas y aceites, respectivamente, para los dos reactivos inorgánicos. Con base en estos resultados se eligieron los intervalos donde se obtuvieron las mejores remociones. En el caso del sulfato de aluminio ( $Al_2SO_4$ ), se observó la mayor remoción de turbiedad con 100 mg/l, sin embargo se eligió el intervalo de 40 a 65 mg/l, debido a que en este último se tuvieron las máximas remociones en DQO y grasas y aceites, 93 % y 99 %, respectivamente. En consecuencia la remoción de turbiedad alcanzó de 86 a 89 %.

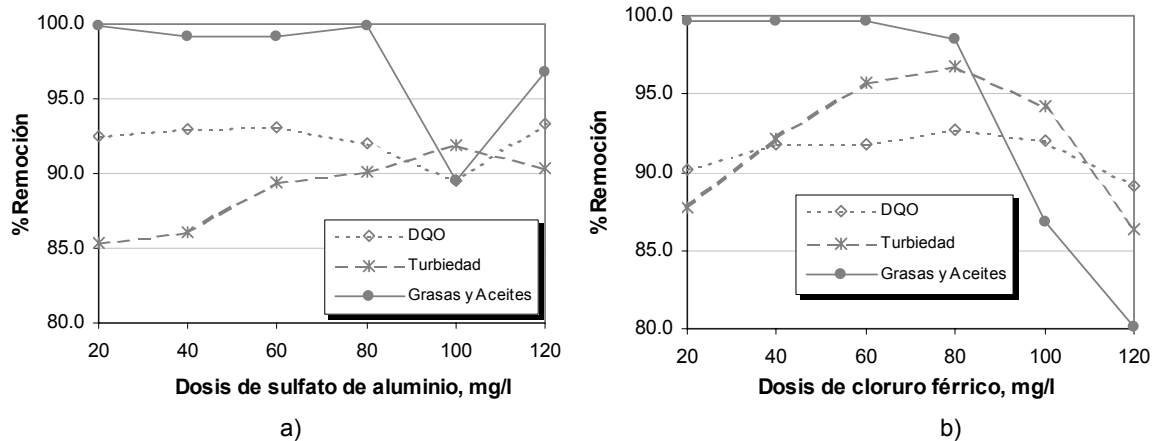


Figura 3.6 Efecto de la dosis de coagulante en la remoción de DQO, Turbiedad y G y A (dosificación gruesa).

Con respecto al cloruro férrico ( $FeCl_3$ ), se eligió el intervalo de 40 a 60 mg/l, que es donde se obtuvieron remociones de 92 % para DQO, 92 a 96 % para turbiedad y 99.7 % para grasas y aceites. A pesar de que la mayor remoción en turbiedad

(97 %) se obtuvo con una dosis mayor de cloruro férrico. Conforme aumentó la dosificación, la producción de lodos aceitosos también aumentó desde 10 hasta 68 ml por litro de agua tratada, estos de color café claro y esponjosos.

En general, las remociones con ambos reactivos son muy similares, excepto en la turbiedad donde el cloruro férrico es mejor que el sulfato de aluminio por 5 o 6 unidades porcentuales. Con ambos coagulantes se observó una ligera reducción de pH, alrededor de 7.2 a 6.4 conforme aumentaba la dosis de 20 a 120 mg/l. En ese mismo intervalo, la conductividad descendió de aproximadamente 1500 a 1400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Posteriormente se llevaron a cabo las pruebas de jarra para determinar dosis óptima de los reactivos inorgánicos, mediante unas pruebas de dosificación fina. Las figuras 3.7 a) y b) muestran el efecto de la dosis de los reactivos inorgánicos en el intervalo seleccionado de 40 a 65 mg/l para la remoción de DQO, turbiedad y grasas y aceites, respectivamente. La dosis de 50 mg/l de sulfato de aluminio remueve de 92 % de DQO, 98 % de turbiedad y más de 99 % de grasas y aceites que representan los máximos para cada uno de ellos.

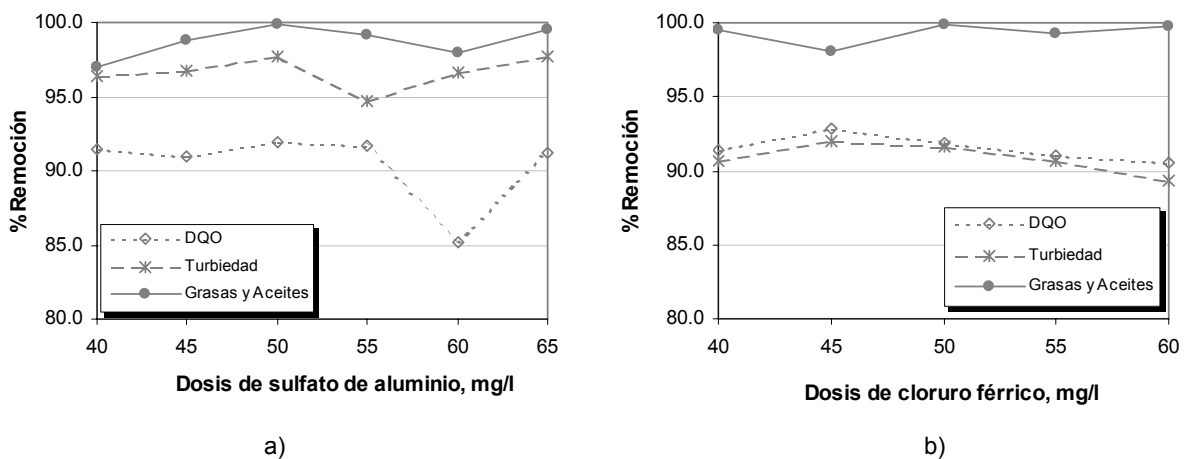


Figura 3.7 Efecto de la dosis de coagulante en la remoción de DQO, Turbiedad y G y A (dosificación fina).

La dosis óptima de cloruro férrico fue de 45 mg/l en que se obtuvo el 93 %, 92 % y 98 % en las remociones de DQO, turbiedad y grasas y aceites, respectivamente. La formación de lodos aceitosos con el cloruro férrico fue de 21 ml por litro de agua residual. El pH promedio de las aguas tratadas fue de 7.6 para ambos reactivos inorgánicos, así mismo, la conductividad se mantuvo casi constante, alrededor de los 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### 3.2.5 Combinaciones de los reactivos inorgánicos con los reactivos orgánicos

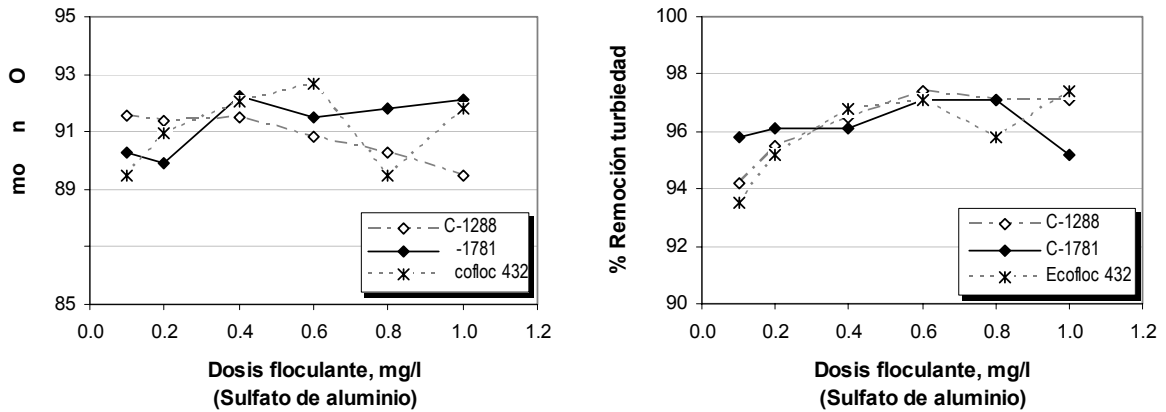
Posteriormente, se llevaron a cabo una serie de corridas para determinar la dosis óptima de los floculantes orgánicos con la previa adición de la dosis óptima de sulfato de aluminio y cloruro férrico. El pH y la conductividad se mantuvieron prácticamente constantes en el agua tratada con los tres tipos de floculantes ( C-1288, C-1781 y Ecofloc 432), los cuales fueron alrededor de 7.25 para el pH y 1450  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para la conductividad.

Las características del agua residual a partir de las cuales se realizaron las pruebas de sulfato de aluminio más el floculante fueron:

pH	Temperatura °C	Conductividad milisiems	DQO mg/l	Turbiedad FTU	Grasas y aceites mg/l
6.88	25.3	1518	1070	310	221.9

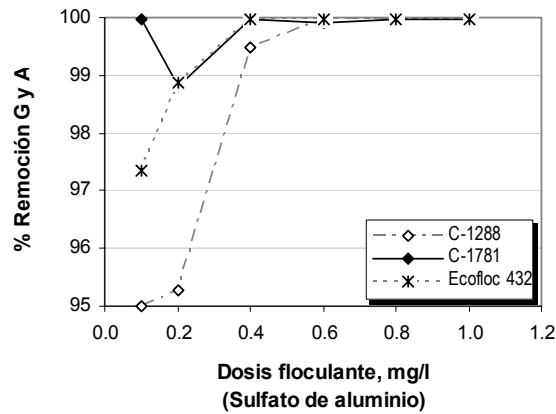
En las figuras 3.8 a), b) y c) muestran las remociones de DQO, turbiedad y grasas y aceites, para la dosificación de los reactivos orgánicos, en combinación con la dosis de 50 mg/l de sulfato de aluminio. La dosis óptima para el floculante C-1288 fue de 0.6 mg/l, ésta se eligió debido a que se obtuvo las mayores remociones de turbiedad (97 %) y grasas y aceites (100 %) y una remoción de DQO (91 %), que no fue la máxima. Además con la dosis de 0.6 mg/l se tuvo la ventaja de generar

menor cantidad de lodos residuales (14 ml por litro de agua tratada). Para el floculante C-1781, la mejor remoción se obtuvo con una dosis de 0.4 mg/l, con la cual se obtuvo 92 % de remoción para DQO, 96 % de remoción para turbiedad y 100 % de remoción para grasas y aceites, generándose 17 ml de lodo residual.



a)

b)



c)

Figura 3.8 Efecto de la dosis de los polielectrolitos orgánicos (C-1288, C1781 y Ecofloc 432) combinados con el sulfato de aluminio en la remoción de a) DQO, b) Turbiedad y c) G y A.

Y para el floculante Ecofloc 432, la dosificación de 0.6 mg/l fue donde se tuvieron las mayores remociones, es decir, 92.7 % para DQO, 97.1 % para turbiedad y 100 % para las grasas y aceites. Para este valor la cantidad de lodos generados fue de 15 ml por litro de agua tratada.

Después de llevar a cabo las pruebas de dosificación de floculante para el sulfato de aluminio, se corrieron las pruebas utilizando el cloruro férrico con dosificación de 45 mg/l y los reactivos orgánicos (ver figura 3.9 a), b) y c)). El agua residual influente tenía las siguientes características:

pH	Temperatura °C	Conductividad milisiems	DQO mg/l	Turbiedad FTU	Grasas y aceites mg/l
7.93	25.5	1496	1424	344	124

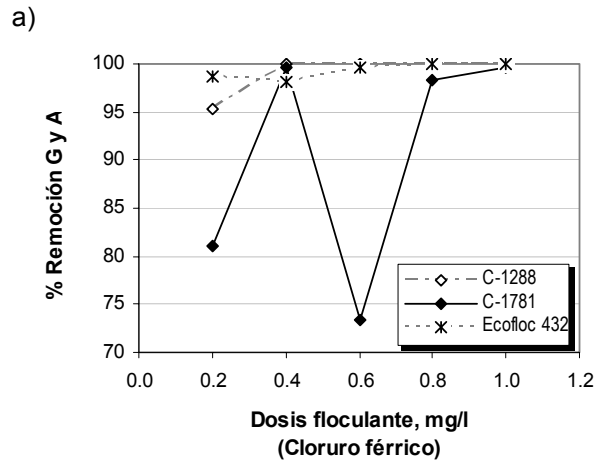
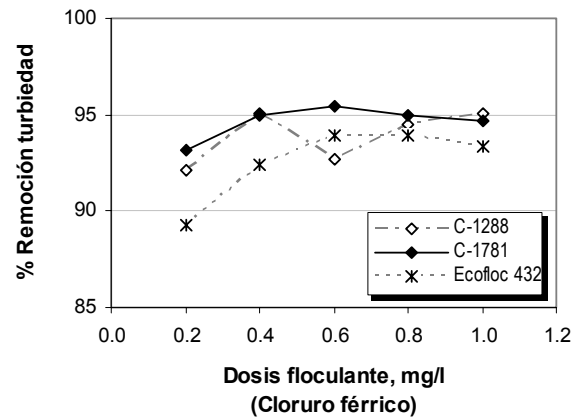
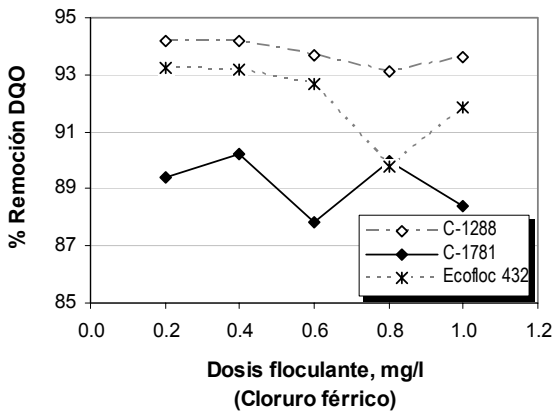


Figura 3.9 Efecto de la dosis de los polielectrolitos orgánicos (C-1288, C1781 y Ecofloc 432) combinados con el cloruro férrico en la remoción de a) DQO, b) Turbiedad y c) G y A.

Tanto para el C-1288 como para el C-1781, la dosis óptima fue de 0.4 mg/l. A esta dosis se presentaron remociones en turbiedad de 95 %, en grasas y aceites arriba del 99 %, en DQO de 94 y 90 %, respectivamente. Con el C-1288 se generaron 11 ml de lodos y con el C-1781 14 ml de lodos por litro de agua tratada.

En el caso del Ecofloc 432, las mejores remociones se encontraron para una dosis de 0.6 mg/l, las cuales fueron 93 % en DQO, 94 % en turbiedad y 99.9 % en grasas y aceites. Para esta dosis se generaron 13 ml de lodos por litro de agua tratada.

### 3.2.6 Comparación y costo de las alternativas de reactivos

En la tabla 3.5 se presenta un resumen de las pruebas de dosificación fina. La combinación del reactivo inorgánico (coagulante) con el reactivo orgánico (floculante) no presenta alguna ventaja importante en remoción en comparación al uso de un solo reactivo. Sin embargo, se observa que al usar los reactivos orgánicos se reduce el volumen de lodos residuales en un intervalo de 20 a 45 %.

Tabla 3.5 Resultados de las pruebas de jarras con los reactivos que presentaron mejores resultados.

Coagulante		Floculante		Lodo residual ml/l	Agua tratada			% de Remoción		
Tipo	Dosis mg/l	Tipo	Dosis mg/l		DQO mg/l	Turbiedad FTU	GyA mg/l	DQO	Turbiedad	G y A
		C-1288	1	7	153	38		89	85	
		C-1781	1	7	141	37		90	85	
		Ecofloc 432	1	7	134	27		90	89	
Sulfato de Aluminio	50				82	10	0.24	92	98	99.9
Sulfato de Aluminio	50	C-1288	0.6	14	98	8	0.1	91	97	99.9
Sulfato de Aluminio	50	C-1781	0.4	17	83	12	0.1	92	96	99.9
Sulfato de Aluminio	50	Ecofloc 432	0.6	15	78	9	0.1	93	97	99.9
Cloruro férrico	45			21	83	24	4.7	93	92	98
Cloruro férrico	45	C-1288	0.4	11	83	17	0.1	94	95	99.9
Cloruro férrico	45	C-1781	0.4	14	96	20	0.1	90	95	99.5
Cloruro férrico	45	Ecofloc 432	0.6	13	104	21	0.5	93	94	99.6

El costo aproximado de cualquiera de los reactivos orgánicos citados en la tabla 3.5 es alrededor de \$50 pesos por kilogramo y tanto el sulfato de aluminio como el

cloruro férrico en presentación de costal de 50 kg es aproximadamente de \$120 pesos. En la tabla 3.6 se muestra la comparación en cuanto a costos por cada una de las alternativas.

Tabla 3.6 Costo del reactivo por metro cúbico de agua tratada.

Coagulante		Floculante		Costo		
Tipo	Dosis mg/l	Tipo	Dosis mg/l	Coagulante	Floculante	Total
				pesos/ m <sup>3</sup> agua tratada		
		C-1288	1	0.00	0.06	0.06
		C-1781	1	0.00	0.06	0.06
		Ecofloc 432	1	0.00	0.06	0.06
Sulfato de Aluminio	50			0.12	0.00	0.12
Sulfato de Aluminio	50	C-1288	0.6	0.12	0.04	0.16
Sulfato de Aluminio	50	C-1781	0.4	0.12	0.02	0.14
Sulfato de Aluminio	50	Ecofloc 432	0.6	0.12	0.04	0.16
Cloruro férrico	45			0.11	0.00	0.11
Cloruro férrico	45	C-1288	0.4	0.11	0.02	0.13
Cloruro férrico	45	C-1781	0.4	0.11	0.02	0.13
Cloruro férrico	45	Ecofloc 432	0.6	0.11	0.04	0.14

El uso de dos reactivos resulta ser mas costosa, incrementando el costo en un intervalo del 10 al 30 %, sin embargo una buena de elección de una combinación como el caso del cloruro férrico con el C-1288 produce una reducción de lodos del 45 % con un incremento en costo de sólo el 10 %.

### 3.2.7 Discusión de los resultados en las pruebas de Jarras

Los coagulantes minerales, sulfato de aluminio y cloruro férrico, presentaron resultados muy similares entre ellos, la eficiencia de remoción de DQO fue entre 92 y 93%, respectivamente y de 98 y 92 % en turbiedad. Además de las remociones, la dosis requerida para ambos fue muy similar, es decir de 50 mg/l para el sulfato de aluminio y 45 mg/l para el cloruro férrico. Lo anterior se debe a que ambos coagulantes contienen en su molécula un catión trivalente metálico cuyo mecanismo de hidrólisis y polimerización es muy semejante, aunque es importante mencionar que aunque que por cada molécula de sulfato de aluminio se generan dos cationes de  $Al^{+3}$ , lo cual es el doble de los cationes de  $Fe^{+3}$  que se

generan por cada molécula de cloruro férrico, para las dosis optimas seleccionadas, se están obteniendo alrededor del 20% mas de cationes  $Fe^{+3}$  que no representa un incremento importante que impacte en las remociones de DQO, turbiedad y G y A.

La generación de menor volumen de lodos en las pruebas de jarras, cuando se usaron los reactivos orgánicos (7 ml por litro de agua tratada), se explica debido a que las largas cadenas del polímero adsorben en diferentes sitios de la misma partículas coloidales, generando una estructura más compacta, aquellas que se forma cuando se usa sulfato de aluminio o cloruro férrico.

Dentro de los polielectrolitos utilizados, los catiónicos fueron los que presentaron mayor remoción. Esto es fácil de entender pues el grupo hidrofílico del aceite presenta es de carácter aniónico. De tal forma que se seleccionó el Ecofloc 432 que es una poliacrilamida catiónica de alto peso molecular.

A pesar de los productos poliméricos son mas costosos que el sulfato de aluminio y el cloruro férrico, debido a que generalmente se requieren de dosis muy pequeñas resulta más económico el metro cúbico de agua tratada en comparación con los reactivos inorgánicos. Por otra parte, los polielectrolitos tienen la ventaja de producir sólo el 50% de lodos en comparación con el volumen de lodos generados por los reactivos inorgánicos, además de que no le adicionan color al agua tratada como sucede con el cloruro férrico.

Las combinaciones realizadas con los coagulantes minerales y floculantes orgánicos no presentaron gran ventaja en cuanto a la remoción de DQO y turbiedad, sin embargo hubo una reducción del 30 % en el volumen de lodos generado. El mecanismo de coagulación de los coagulantes minerales, es por entrapamiento de las partículas coloides, mientras que los floculantes orgánicos, actúan adsorbiendo los coloides en los diferentes sitios que presentan las cadenas



del polímero, además de formar puentes entre las cadenas de polímeros lo que favorece su estructura más compacta.

La adición únicamente de los reactivos orgánicos produce remociones bastante buenas, a un menor costo, alrededor de la mitad en comparación con el uso de dos reactivos. Los tres reactivos orgánicos presentan costos, lodos residuales y remociones muy similares por lo que cualquiera de ellos podría ser usado para las pruebas de flotación, sin embargo el Ecofloc 432 de acuerdo a la hoja técnica del proveedor, tiene la ventaja de ser más efectivo para el desecado de los lodos. De esta forma el Ecofloc 432 fue elegido como el desestabilizante óptimo para continuar con las pruebas de flotación.

### 3.3 PRUEBAS DE FLOTACIÓN CON AIRE DISUELTO

#### 3.3.1 Dosificación del reactivo

Dado que las pruebas de flotación se realizaron con tres aguas residuales de diferentes características, fue necesario realizar pruebas de jarras para cada una de ellas, con reactivo seleccionado que en este caso fue el Ecofloc 432. Los resultados de estas pruebas se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Dosificación de Ecofloc 432 para cada tipo de agua influente.

Concentración inicial DQO (mg/l)	Dosis óptima mg/l Ecofloc 432
1700	2
3650	2.1
5600	2.2

### 3.3.2. Pruebas experimentales

Las pruebas experimentales se realizaron en el equipo mostrado en la figura 3.10.



Figura 3.10. Equipo experimental para las pruebas de flotación.

Los resultados de las pruebas de flotación y las características del agua influente y recirculada se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Datos experimentales de las pruebas de flotación para el diseño factorial 3<sup>3</sup>.

No. de prueba	Variables independientes			Variables de control			Variables dependientes		
	Recirculación %	Presión psig	DQO inicial mg/l	pH	Temp. °C	Conductividad milisiems	Turbiedad FTU	G y A mg/l	DQO mg/l
1	5.0	35	1700	7.54	23.7	1306	61	13.4	148
2	12.5	35	1700	7.57	23.1	1325	77	20.9	181
3	20.0	35	1700	7.55	23.0	1320	72	8.13	161
4	5.0	45	1700	7.54	22.5	1306	84	16.3	191
5	12.5	45	1700	7.59	21.9	1285	74	11.3	159
6	20.0	45	1700	7.53	22.7	1375	71	7.6	204
7	5.0	55	1700	7.76	22.4	1425	59	5.2	174
8	12.5	55	1700	7.66	21.7	1403	70	27.8	213
9	20.0	55	1700	7.80	21.8	1352	51	2.3	191
Agua inicial (DQO inicial=1700mg/l)				7.40	23.0	1320	223	70.8	1640
Recirculada				7.59	23.4	1333	51	9.1	108
10	5.0	35	3650	7.67	24.5	1446	166	37.2	243
11	12.5	35	3650	7.70	24.2	1440	176	112.9	306
12	20.0	35	3650	7.66	24.2	1449	126	40.1	320
13	5.0	45	3650	7.69	24.2	1439	131	12.7	207
14	12.5	45	3650	7.92	24.2	1443	190	36.1	289
15	20.0	45	3650	7.94	24.2	1426	152	60.5	207
16	5.0	55	3650	7.86	23.8	1447	123	24.8	229
17	12.5	55	3650	7.87	22.9	1454	199	85.7	225
18	20.0	55	3650	7.85	23.0	1456	154	21.4	254
Agua inicial (DQO inicial=3650 mg/l)				7.70	21.4	1408	461	127.3	3671
Recirculada				7.86	24.8	1380	87	7.5	174
19	5.0	35	5600	7.82	22.6	1545	166	49.8	168
20	12.5	35	5600	7.70	22.2	1532	186	11.7	175
21	20.0	35	5600	7.70	22.2	1505	120	6.9	154
22	5.0	45	5600	7.65	21.6	1500	150	18.8	185
23	12.5	45	5600	7.72	21.5	1495	144	3.1	171
24	20.0	45	5600	7.68	21.3	1490	135	24	216
25	5.0	55	5600	7.69	21.3	1490	115	23.4	218
26	12.5	55	5600	7.70	21.1	1480	115	3.5	200
27	20.0	55	5600	7.90	21.0	1486	131	39.7	169
Agua inicial (DQO inicial=5600 mg/l)				8.08	23.3	1530	390	133.2	5568
Recirculada				8.06	22.3	1505	84	38	124

### 3.3.3. Evaluación del diseño experimental de flotación (Análisis estadístico de variancia)

Para poder emitir juicios alusivos al análisis de variancia (ANOVA) de los datos mostrados en la tabla 3.7, fue necesario comprobar la idoneidad del modelo. Dicha idoneidad se comprobó haciendo pruebas de residuos, las cuales se pueden consultar en el Anexo B. Con respecto a éstas, cabe señalar que, en general, los

resultados se adecuan satisfactoriamente al modelo de interacción cuadrática. A continuación se mostrarán los resultados para cada una de las variables respuesta junto con su respectiva remoción.

### **Análisis de la variable DQO y su remoción**

El análisis de varianza ampliado para la DQO se muestra en la tabla 3.8 y en la tabla 3.9 para la remoción de DQO. Para ambos casos la concentración del agua influente afectó significativamente a un nivel de significación  $\alpha = 0.01$ , porque  $F_{0.01,2,8} = 8.65$  y  $F_{0.01,2,8} = 11.26$  (menores que los calculados). Mientras que para la remoción de DQO, el componente lineal de la concentración fue significativo al nivel de significación  $\alpha = 0.01$ , para la DQO el componente cuadrático de la concentración inicial fue el que resultó significativo. En ambos casos se presenta una interacción significativa entre la presión y la concentración inicial a un intervalo de confianza del 95 %.

El polinomio que describe el comportamiento de la DQO del efluente del agua tratada en mg/l es el siguiente

$$\begin{aligned}
 DQO = & -2734.7 + 69.2 * R - 2.9 * R^2 + 118 * P - 1.15 * P^2 + 1.69 * C_i \\
 & - 2.3 \times 10^{-4} C_i^2 - 4.14 * R * P + 0.04 * R * P^2 + 0.17 * R^2 * P - \\
 & 1.7 \times 10^{-3} * R^2 * P^2 + 0.03 * R * C_i - 3.9 \times 10^{-6} * R * C_i^2 - 9.3 \times 10^{-4} * R^2 * C_i \\
 & + 1.3 \times 10^{-7} * R^2 * C_i^2 - 0.07 * P * C_i + 9.7 \times 10^{-6} * P * C_i^2 + \\
 & 6.9 \times 10^{-4} * P^2 * C_i - 9.5 \times 10^{-8} * P^2 * C_i^2
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

donde  $R$  es el porcentaje de recirculación,  $P$  es la presión en psig,  $C_i$  es la concentración de DQO del agua influente en mg/l. Esta ecuación produce una superficie de respuesta que refleja el comportamiento de la DQO con las variaciones de recirculación, presión y también la concentración de DQO del agua influente.

La siguiente expresión representa el modelo con interacción cuadrática para la remoción de DQO

Tabla 3.8. Análisis de variancia para la DQO.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p
(1) <i>Recirculación</i>	1444.31	2	722.15	0.71	0.521
Lineal	699.13	1	699.13	0.69	0.432
Cuadrático	745.18	1	745.18	0.73	0.418
(2) <i>Presión</i>	109.08	2	54.54	0.05	0.948
Lineal	19.11	1	19.11	0.02	0.895
Cuadrático	89.97	1	89.97	0.09	0.774
(3) <i>Concentración Inicial</i>	30460.88	2	15230.44	14.93	0.002 *
Lineal	63.79	1	63.79	0.06	0.809
Cuadrático	30397.09	1	30397.09	29.79	0.001 *
1*2	921.61	4	230.40	0.23	0.916
1L x 2L	570.51	1	570.51	0.56	0.476
1L x 2Q	8.22	1	8.22	0.01	0.931
1Q x 2L	216.60	1	216.60	0.21	0.657
1Q x 2Q	126.28	1	126.28	0.12	0.734
1*3	2659.38	4	664.85	0.65	0.642
1L x 3L	459.28	1	459.28	0.45	0.521
1L x 3Q	1042.41	1	1042.41	1.02	0.342
1Q x 3L	86.95	1	86.95	0.09	0.778
1Q x 3Q	1070.74	1	1070.74	1.05	0.336
2*3	8769.78	4	2192.45	2.15	0.166
2L x 3L	0.02	1	0.02	0.00	0.997
2L x 3Q	7008.21	1	7008.21	6.87	0.031 **
2Q x 3L	6.39	1	6.39	0.01	0.939
2Q x 3Q	1755.17	1	1755.17	1.72	0.226
Error	8162.54	8	1020.32		
Total SS	52527.57	26			

\* Significativo al 1 %

\*\* Significativo al 5 %

Tabla 3.9. Análisis de variancia para la remoción de DQO.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p	
(1) <i>Recirculación</i>	2.154	2	1.077	0.84	0.466	
Lineal	1.268	1	1.268	0.99	0.349	
Cuadrático	0.886	1	0.886	0.69	0.430	
(2) <i>Presión</i>	0.422	2	0.211	0.16	0.851	
Lineal	0.403	1	0.403	0.31	0.590	
Cuadrático	0.019	1	0.019	0.02	0.905	
(3) <i>Concentración Inicial</i>	265.903	2	132.951	103.86	0.000	*
Lineal	265.541	1	265.541	207.44	0.000	*
Cuadrático	0.361	1	0.361	0.28	0.610	
1*2	1.466	4	0.367	0.29	0.879	
1L x 2L	0.272	1	0.272	0.21	0.657	
1L x 2Q	0.021	1	0.021	0.02	0.902	
1Q x 2L	0.111	1	0.111	0.09	0.776	
1Q x 2Q	1.062	1	1.062	0.83	0.389	
1*3	1.937	4	0.484	0.38	0.818	
1L x 3L	0.826	1	0.826	0.65	0.445	
1L x 3Q	0.351	1	0.351	0.27	0.615	
1Q x 3L	0.194	1	0.194	0.15	0.707	
1Q x 3Q	0.565	1	0.565	0.44	0.525	
2*3	9.799	4	2.450	1.91	0.202	
2L x 3L	1.234	1	1.234	0.96	0.355	
2L x 3Q	6.997	1	6.997	5.47	0.048	**
2Q x 3L	0.064	1	0.064	0.05	0.828	
2Q x 3Q	1.503	1	1.503	1.17	0.310	
Error	10.241	8	1.280			
Total SS	291.922	26				

\* Significativo al 1 %

\*\* Significativo al 5 %

$$\begin{aligned}
 \%remDQO = & 207.4 - 7.90 * R + 0.305 * R^2 - 5.19 * P + 0.052 * P^2 \\
 & - 0.048 * C + 6.5 \times 10^{-6} C_i^2 + 0.375 * R * P - 0.004 * R * P^2 - 0.015 * R^2 * P \\
 & + 1.6 \times 10^{-4} * R^2 * P^2 - 5.6 \times 10^{-4} * R * C_i + 8.65 \times 10^{-8} * R * C_i^2 + & 3.2 \\
 & 2.0 \times 10^{-5} * R^2 * C_i - 3.0 \times 10^{-9} * R^2 * C_i^2 + 0.002 * P * C_i - \\
 & 2.86 \times 10^{-7} * P * C_i^2 - 2.1 \times 10^{-5} * P^2 * C_i + 2.79 \times 10^{-9} * P^2 * C_i^2
 \end{aligned}$$

La figura 3.11 es la representación tridimensional de la respuesta de DQO que se describe en la expresión 3.1. Los valores más bajos de DQO se obtuvieron a bajos niveles de recirculación, y no siendo afectado significativamente por la presión (tal como se reportó en el análisis de variancia). Para  $C_i$  de 3650 mg/l, los valores más bajos de DQO, se obtienen para una presión de 55 psig, con cualquier valor de recirculación. Sin embargo con la combinación de una presión baja (35 psig) y una recirculación baja (5%), se consiguen los mismos resultados, y resulta más económico mantener esas condiciones de operación.

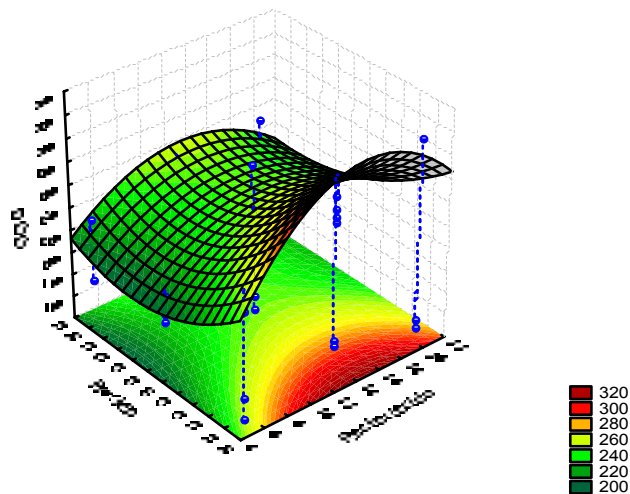


Figura 3.11. Efecto de la presión y recirculación para la concentración de DQO en el agua tratada, cuando  $C_i$  es 3650 mg/l.

Como auxiliar en la interpretación de los resultados de este experimento resulta útil la construcción de una gráfica de respuesta de cada combinación de tratamiento, para cada una de las concentraciones iniciales de agua.

De la figura 3.12 se puede deducir que las condiciones óptimas de operación, para la concentración inicial del agua de 1700 y 5600 mg/l en DQO, son también, a una presión de 35 psig y una recirculación de 5 %. De forma paralela las condiciones en las que se obtienen menores valores de DQO se corresponden con los mayores niveles de remoción (ver figura 3.13).

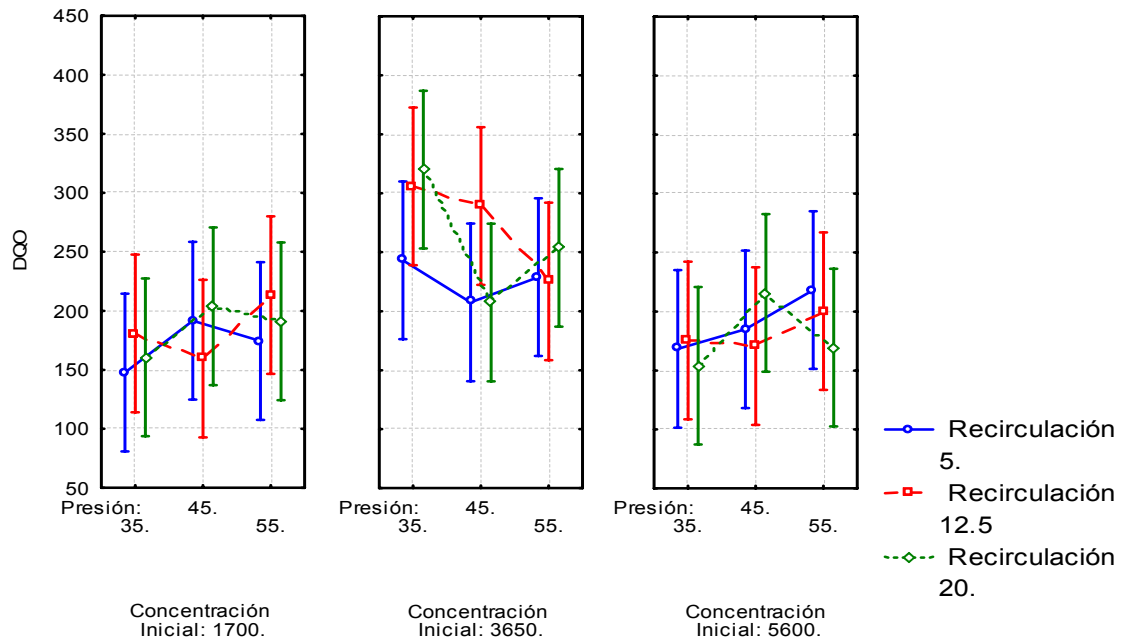


Figura 3.12. Gráfica de respuesta para DQO en cada combinación.

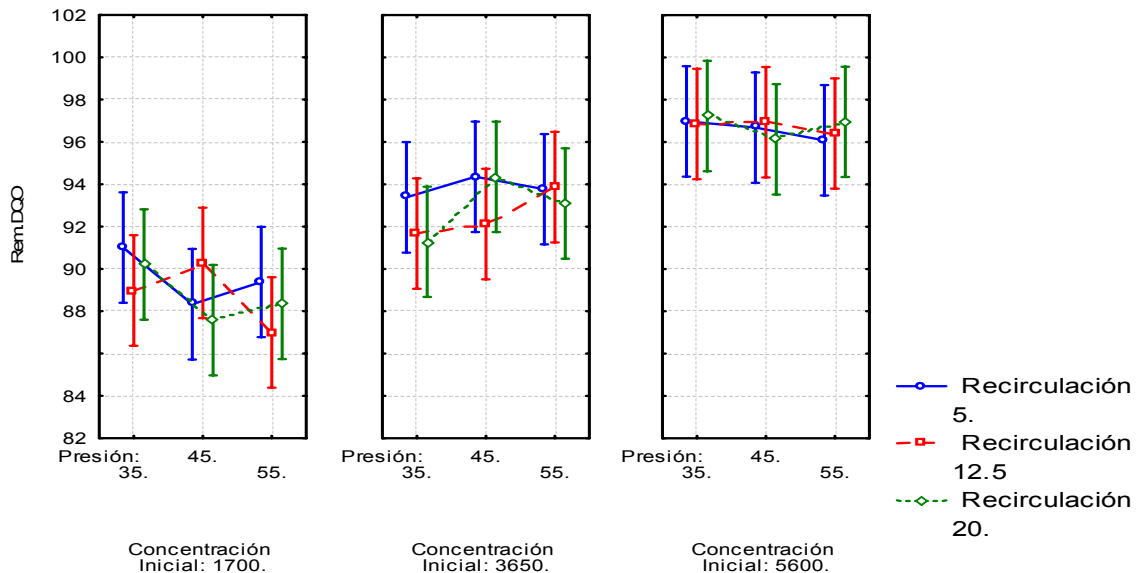


Figura 3.13. Gráfica de respuesta para la remoción de DQO en cada combinación.



### Análisis de la variable grasas y aceites y su remoción

En las tablas 3.10 y 3.11 se presentan los análisis de variancia de las grasas y aceites y su remoción, respectivamente. La concentración inicial del agua influente afecta de forma altamente significativa en la concentración de grasas y aceites del efluente y significativamente en su remoción. El valor de  $F_0$  para la interacción de presión y concentración inicial es 3.95 y 3.87, lo que implica una interacción significativa porque  $F_{0.05,4,8} = 3.84$ .

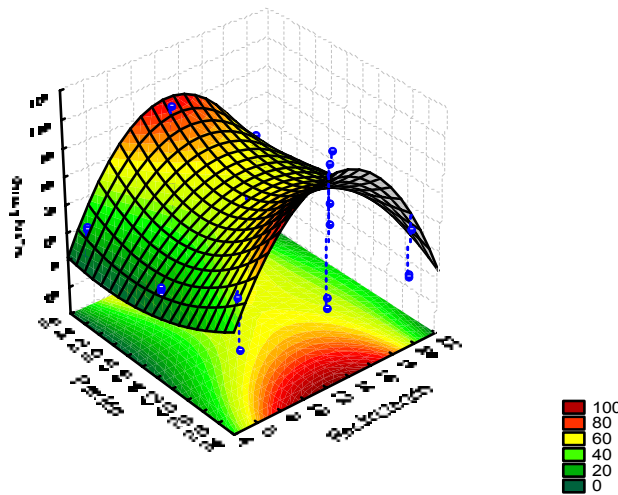


Figura 3.14. Efecto de la presión y recirculación para la concentración de G y A en el agua tratada, cuando  $C_i$  es 3650 mg/l.

El comportamiento de la figura 3.14 es descrita por la expresión

$$\begin{aligned}
 GyA = & -1348.5 + 164.2 * R - 7.91 * R^2 + 69.1 * P - 0.75 * P^2 + 0.438C_i \\
 & - 5.33 \times 10^{-5} C_i^2 - 9.78 * R * P + 0.109 * R * P^2 + 0.443 * R^2 * P - \\
 & 0.005 * R^2 * P^2 + 0.042 * R * C_i - 6.3 \times 10^{-6} * R * C_i^2 - 1.57 \times 10^{-3} * R^2 * C_i \quad 3.3 \\
 & + 2.35 \times 10^{-7} * R^2 * C_i^2 - 0.026 * P * C_i + 3.32 \times 10^{-6} * P * C_i^2 + \\
 & 2.66 \times 10^{-4} * P^2 * C_i - 3.43 \times 10^{-8} * P^2 * C_i^2
 \end{aligned}$$

La superficie de respuesta para la remoción de grasas y aceites atiende al siguiente modelo matemático de la expresión 3.4.

Tabla 3.10. Análisis de variancia para las grasas y aceites.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p	
(1) <i>Recirculación</i>	850.78	2	425.391	1.37	0.308	
Lineal	4.53	1	4.530	0.01	0.907	
Cuadrático	846.25	1	846.252	2.72	0.138	
(2) <i>Presión</i>	690.46	2	345.230	1.11	0.376	
Lineal	251.10	1	251.104	0.81	0.395	
Cuadrático	439.36	1	439.356	1.41	0.269	
(3) <i>Concentración Inicial</i>	6251.60	2	3125.802	10.05	0.007	*
Lineal	256.66	1	256.662	0.83	0.390	
Cuadrático	5994.94	1	5994.942	19.27	0.002	*
1*2	1701.26	4	425.315	1.37	0.327	
1L x 2L	254.56	1	254.564	0.82	0.392	
1L x 2Q	426.22	1	426.216	1.37	0.275	
1Q x 2L	9.27	1	9.272	0.03	0.867	
1Q x 2Q	1011.21	1	1011.208	3.25	0.109	
1*3	4909.17	4	1227.294	3.95	0.047	**
1L x 3L	1.71	1	1.710	0.01	0.943	
1L x 3Q	490.40	1	490.401	1.58	0.245	
1Q x 3L	1035.45	1	1035.445	3.33	0.106	
1Q x 3Q	3381.62	1	3381.618	10.87	0.011	*
2*3	586.82	4	146.706	0.47	0.756	
2L x 3L	2.37	1	2.367	0.01	0.933	
2L x 3Q	322.02	1	322.023	1.04	0.339	
2Q x 3L	35.74	1	35.740	0.11	0.743	
2Q x 3Q	226.69	1	226.693	0.73	0.418	
Error	2488.72	8	311.089			
Total SS	17478.82	26				

\* Significativo al 1 %

\*\* Significativo al 5 %

Tabla 3.11. Análisis de variancia para la remoción de grasas y aceites.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p	
(1) <i>Recirculación</i>	851.31	2	425.655	2.149	0.179	
Lineal	0.42	1	0.416	0.002	0.965	
Cuadrático	850.89	1	850.893	4.296	0.072	
(2) <i>Presión</i>	467.04	2	233.522	1.179	0.356	
Lineal	181.89	1	181.892	0.918	0.366	
Cuadrático	285.15	1	285.152	1.440	0.265	
(3) <i>Concentración Inicial</i>	2739.89	2	1369.947	6.917	0.018	**
Lineal	31.19	1	31.191	0.157	0.702	
Cuadrático	2708.70	1	2708.703	13.677	0.006	*
1*2	1238.92	4	309.731	1.564	0.273	
1L x 2L	152.96	1	152.960	0.772	0.405	
1L x 2Q	226.16	1	226.162	1.142	0.316	
1Q x 2L	0.42	1	0.420	0.002	0.964	
1Q x 2Q	859.38	1	859.384	4.339	0.071	
1*3	3061.53	4	765.383	3.865	0.049	**
1L x 3L	5.02	1	5.020	0.025	0.877	
1L x 3Q	362.31	1	362.308	1.829	0.213	
1Q x 3L	995.68	1	995.678	5.027	0.055	
1Q x 3Q	1698.52	1	1698.525	8.576	0.019	**
2*3	331.36	4	82.841	0.418	0.792	
2L x 3L	6.34	1	6.335	0.032	0.862	
2L x 3Q	178.55	1	178.546	0.902	0.370	
2Q x 3L	13.54	1	13.542	0.068	0.800	
2Q x 3Q	132.94	1	132.939	0.671	0.436	
Error	1584.42	8	198.053			
Total SS	10274.49	26				

\* Significativo al 1 %

\*\* Significativo al 5 %

$$\begin{aligned}
 \%Re\ mGyA = & 1287.1 - 168.2 * R + 7.75 * R^2 - 60.1 * P + 0.66 * P^2 \\
 & - 0.33 * C_i + 4.1 \times 10^{-5} C_i^2 + 9.19 * R * P - 0.103 * R * P^2 - \\
 & 0.406 * R^2 * P + 0.005 * R^2 * P^2 - 0.029 * R * C_i + 4.5 \times 10^{-6} * R * C_i^2 \\
 & + 1.1 \times 10^{-3} * R^2 * C_i - 1.7 \times 10^{-7} * R^2 * C_i^2 + 0.019 * P * C_i - \\
 & 2.5 \times 10^{-6} * P * C_i^2 - 2.0 \times 10^{-4} * P^2 * C_i + 2.6 \times 10^{-8} * P^2 * C_i^2
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

La determinación de los coeficientes para ambos casos se puede consultar en el Anexo B.

En la figura 3.14 se observa un comportamiento similar al mostrado por la DQO, donde los niveles menores de grasas y aceites se encontraron en los valores más altos y más bajos de la recirculación. Tanto a un valor alto de recirculación como uno pequeño, el efecto de la presión se muestra nulo.

Analizando la figura 3.15, se observa que para una concentración inicial de 1700 mg/l en DQO, el efecto por la recirculación y por la presión es muy pequeño, ya que la gráfica tiende a comportarse como una línea horizontal.

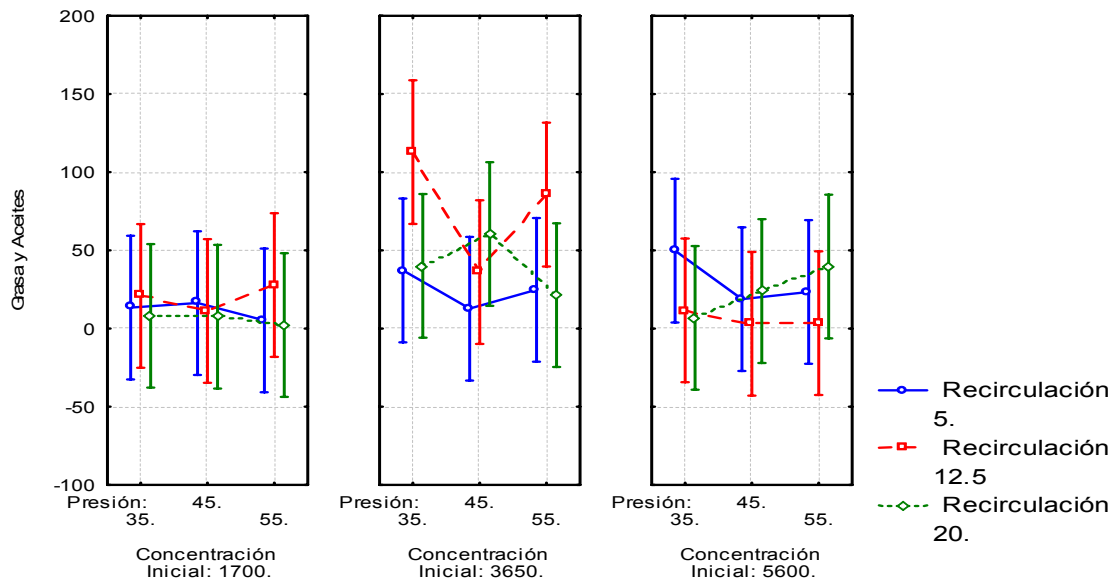


Figura 3.15. Gráfica de respuesta para grasas y aceites en cada combinación.

Para la concentración de 5600 mg/l los valores más bajos de grasas y aceites son con una recirculación de 12.5% y una presión 55 psig. Aunque la combinación de una recirculación de 20% y una presión baja, da resultados similares.

En la figura 3.16 se observa el comportamiento de la remoción de G y A.

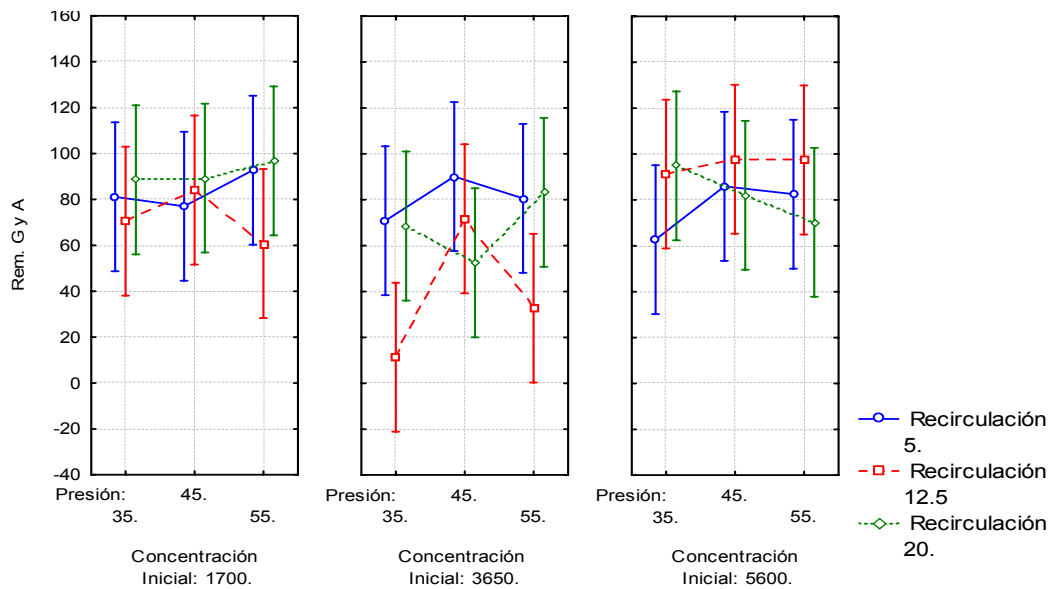


Figura 3.16. Gráfica de respuesta para la remoción de G y A en cada combinación.

### Análisis de la variable turbiedad y su remoción

Los análisis de variancia aparecen en las tablas 3.12 y 3.13. La turbiedad se ve afectada por de manera altamente significativa por la concentración inicial del agua residual, además la recirculación afecta de forma importante. Mientras que para la remoción de turbiedad el efecto de la concentración inicial es sólo significativo.

Tabla 3.12. Análisis de variancia para la turbiedad.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p	
(1) <i>Recirculación</i>	2992.07	2	1496.04	4.323	0.053	**
Lineal	102.72	1	102.72	0.297	0.601	
Cuadrático	2889.35	1	2889.35	8.349	0.020	**
(2) <i>Presión</i>	1149.85	2	574.93	1.661	0.249	
Lineal	982.72	1	982.72	2.840	0.130	
Cuadrático	167.13	1	167.13	0.483	0.507	
(3) <i>Concentración Inicial</i>	39788.07	2	19894.04	57.486	0.000	*
Lineal	22969.39	1	22969.39	66.373	0.000	*
Cuadrático	16818.69	1	16818.69	48.600	0.000	*
1*2	1249.48	4	312.37	0.903	0.506	
1L x 2L	1083.00	1	1083.00	3.129	0.115	
1L x 2Q	13.44	1	13.44	0.039	0.849	
1Q x 2L	28.44	1	28.44	0.082	0.782	
1Q x 2Q	124.59	1	124.59	0.360	0.565	
1*3	2083.26	4	520.81	1.505	0.288	
1L x 3L	102.08	1	102.08	0.295	0.602	
1L x 3Q	173.36	1	173.36	0.501	0.499	
1Q x 3L	23.36	1	23.36	0.068	0.802	
1Q x 3Q	1784.45	1	1784.45	5.156	0.053	**
2*3	1356.15	4	339.04	0.980	0.470	
2L x 3L	546.75	1	546.75	1.580	0.244	
2L x 3Q	684.69	1	684.69	1.979	0.197	
2Q x 3L	51.36	1	51.36	0.148	0.710	
2Q x 3Q	73.34	1	73.34	0.212	0.658	
Error	2768.52	8	346.06			
Total SS	51387.41	26				

\* Significativo al 1 %

\*\* Significativo al 5 %

Tabla 3.13. Análisis de variancia para la remoción de turbiedad.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p	
(1) <i>Recirculación</i>	190.393	2	95.196	3.68	0.073	
Lineal	10.383	1	10.383	0.40	0.544	
Cuadrático	180.010	1	180.010	6.96	0.030	**
(2) <i>Presión</i>	114.890	2	57.445	2.22	0.171	
Lineal	89.643	1	89.643	3.47	0.100	
Cuadrático	25.247	1	25.247	0.98	0.352	
(3) <i>Concentración Inicial</i>	122.113	2	61.056	2.36	0.156	
Lineal	118.599	1	118.599	4.59	0.065	***
Cuadrático	3.514	1	3.514	0.14	0.722	
1*2	61.887	4	15.472	0.60	0.674	
1L x 2L	43.053	1	43.053	1.67	0.233	
1L x 2Q	0.147	1	0.147	0.01	0.942	
1Q x 2L	2.376	1	2.376	0.09	0.770	
1Q x 2Q	16.311	1	16.311	0.63	0.450	
1*3	79.437	4	19.859	0.77	0.575	
1L x 3L	3.857	1	3.857	0.15	0.709	
1L x 3Q	12.816	1	12.816	0.50	0.501	
1Q x 3L	0.020	1	0.020	0.00	0.978	
1Q x 3Q	62.744	1	62.744	2.43	0.158	
2*3	103.299	4	25.825	1.00	0.461	
2L x 3L	18.796	1	18.796	0.73	0.419	
2L x 3Q	57.192	1	57.192	2.21	0.175	
2Q x 3L	15.561	1	15.561	0.60	0.460	
2Q x 3Q	11.749	1	11.749	0.45	0.519	
Error	206.820	8	25.853			
Total SS	878.838	26				

\* Significativo al 1 %

\*\* Significativo al 5 %

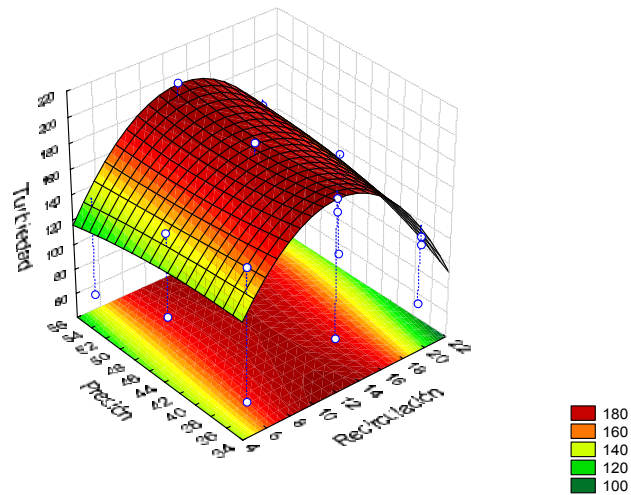


Figura 3.17. Efecto de la presión y recirculación para la turbiedad en el agua tratada, cuando  $C_i$  es 3650 mg/l.

En la figura 3.17 se observa que las turbiedades menores se obtuvieron con una alta y una baja recirculación, manteniéndose casi constante en el rango de presión, más adelante de detallará mas la turbiedad para esta concentración.

La turbiedad del efluente puede ser estimada mediante el siguiente modelo

$$\begin{aligned}
 \text{Turbiedad} = & -683.81 + 38.52 * R - 2.04 * R^2 + 41.13 * P - 0.504 * P^2 \\
 & + 0.168 * C_i - 1.34 \times 10^{-5} C_i^2 - 3.64 * R * P + 0.041 * R * P^2 + 0.159 * R^2 * P \\
 & - 0.002 * R^2 * P^2 + 0.033 * R * C_i - 4.5 \times 10^{-6} * R * C_i^2 - 0.001 * R^2 * C_i \\
 & + 1.71 \times 10^{-7} * R^2 * C_i^2 - 0.012 * P * C_i + 1.41 \times 10^{-6} * P * C_i^2 + \\
 & 1.61 \times 10^{-4} * P^2 * C_i - 1.95 \times 10^{-8} * P^2 * C_i^2
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

El modelo matemático que describe el comportamiento de la remoción de turbiedad es el siguiente



$$\begin{aligned}
 \% \text{RemTurbiedad} = & 409.7 - 24.55 * R + 1.03 * R^2 - 18.47 * P + 0.219 * P^2 \\
 & - 0.071 * C_i + 6.4 \times 10^{-6} C_i^2 + 1.43 * R * P - 0.016 * R * P^2 - 0.057 * R^2 * P \\
 & + 0.0006 * R^2 * P^2 - 0.0063 * R * C_i + 8.6 \times 10^{-7} * R * C_i^2 + 2.3 \times 10^{-4} * R^2 * C_i \\
 & - 3.2 \times 10^{-8} * R^2 * C_i^2 + 0.005 * P * C_i - 6.0 \times 10^{-7} * P * C_i^2 - 6.7 \times 10^{-5} * P^2 * C_i \\
 & + 7.8 \times 10^{-9} * P^2 * C_i^2
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

En la Figura 3.18 se observa claramente la respuesta de cada combinación para cada una de las concentraciones experimentadas. Los menores niveles de turbiedad se obtienen para una baja concentración inicial de DQO, en el cual además el efecto de presión y de recirculación, son muy bajos, y tampoco se distingue alguna combinación que sea ventajosa. En este caso trabajar a una presión baja y recirculación baja da buenos resultados y es también la alternativa más económica.

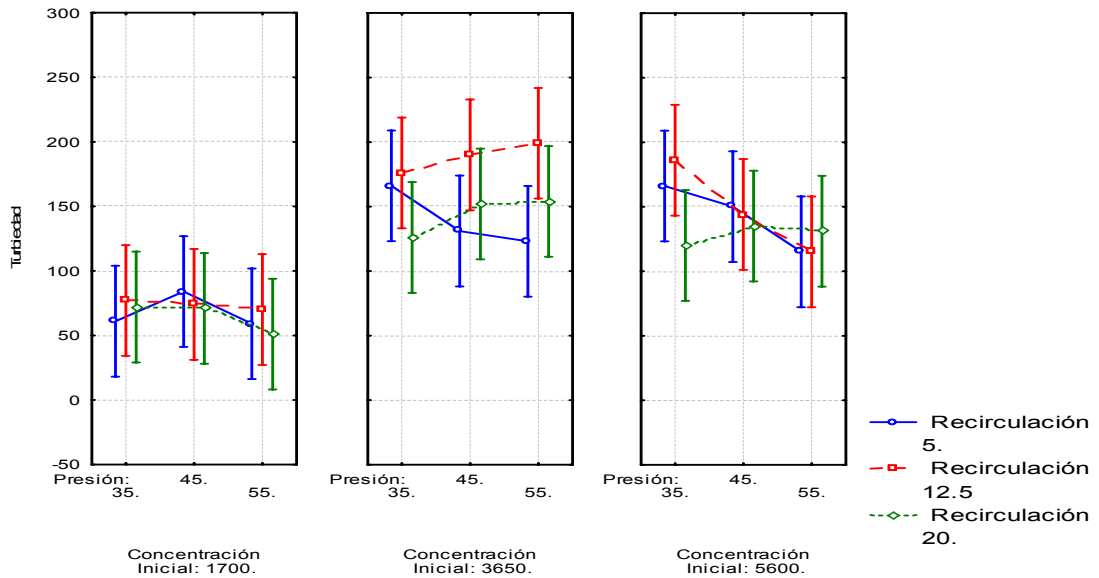


Figura 3.18. Gráfica de respuesta para Turbiedad en cada combinación.

Para el caso de la concentración inicial de 3650 mg/l de DQO, se observan dos combinaciones que producen resultados similares las cuales son presión de 35 psig y recirculación de 20 % y presión de 55 psig y recirculación del 5%. Estas mismas dos combinaciones se presentan para la concentración inicial de 5600.

Pero el comportamiento con una recirculación de 12.5 % es opuesta a la de la concentración de 3650 mg/l de DQO.

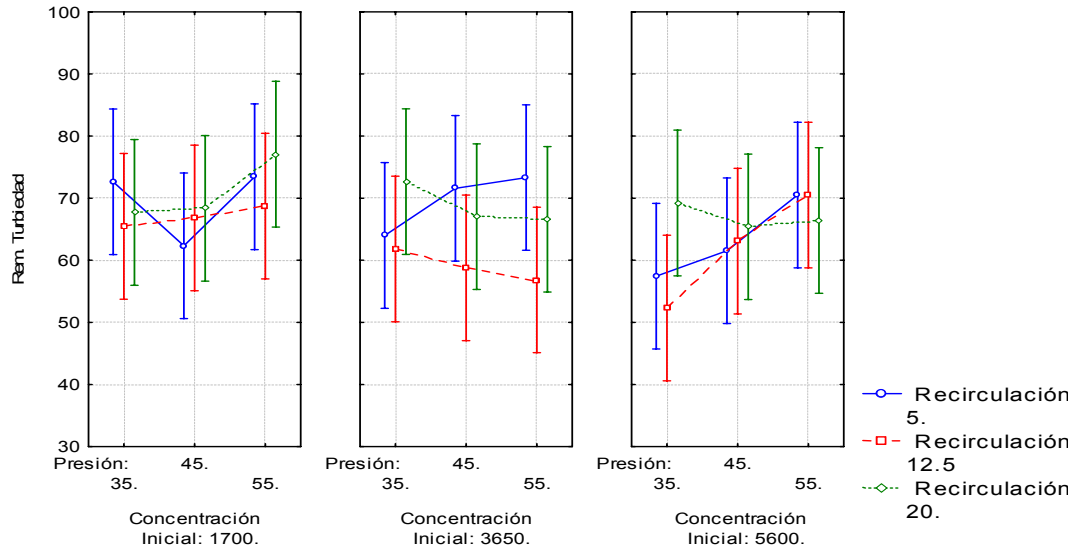


Figura 3.19. Gráfica de respuesta para la remoción de G y A en cada combinación.

### 3.3.4. Efecto de la temperatura en las pruebas de flotación

Los resultados de las pruebas al variar la temperatura se muestran en la tabla 3.14. Estos datos se grafican en la figura 3.20, donde se puede observar que conforme aumenta la temperatura del agua residual se reduce la concentración de DQO en el agua efluente. Sin embargo, el comportamiento de las grasas y aceites es de manera opuesta, aumentando su valor conforme de manera proporcional a la temperatura.

Tabla 3.14. Resultados de la variación de temperatura.

Temperatura	GyA	DQO
°C	mg/ l	mg/l
25	15.8	651
32	157.6	505
35	305	542
40	339.5	413
Inicial	2393	864
Recirculación	562.1	712

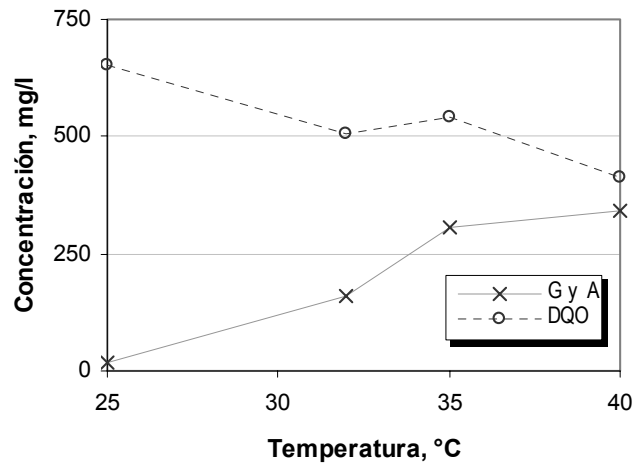


Figura. 3.20. Resultados de la variación de temperatura.

De esta manera, la remoción de grasa y aceites disminuye de 99 % en 25°C, hasta 86 % en 40°C. Mientras que la remoción de DQO aumenta del 25 al 52 % en ese intervalo de temperatura.

La temperatura presentó un efecto negativo en la remoción de grasas y aceites, esto debido a que cuanto mayor es la temperatura mas solubilidad presentan los aceites y se dificulta su remoción.

### 3.3.5. Selección de las condiciones óptimas de operación

De acuerdo con la tabla 3.7 de los resultados obtenidos en las pruebas de flotación en comparación con la tabla 2.1 que establece los límites máximos permisibles del agua tratada tanto por el control interno de la refinería y la NOM-001 SEMARNAT 1996, así como por la empresa GEMA, se tiene que:

- 1) Las únicas dos situaciones en las que no se cumple con el límite máximo de G y A establecido por GEMA (70 mg/l) es cuando la concentración inicial del agua residual en DQO es de 3650 mg/l, 12.5%

de recirculación, 35 y 55 psig de presión en que se tiene 112.9 y 85.7 mg/l de G y A, respectivamente.

- 2) Siempre se cumple con el límite máximo para DQO que establece GEMA (470 mg/l).
- 3) Para una calidad inicial de agua residual de 1700 mg/l de DQO, de acuerdo con los límites máximos de G y A establecidos por la refinерía (20 mg/l de G y A) las condiciones de operación bajo las cuales no se cumple con la calidad es con una recirculación de 12.5 % y presión de 35 y 55 psig, donde se obtuvo en el agua tratada 20.9 y 27.8 mg/l de G y A, respectivamente.
- 4) Para una calidad inicial de agua residual de 3650 mg/l de DQO, de acuerdo con los límites máximos de G y A establecidos por la refinерía, sólo se obtiene resultados aceptables con una recirculación del 5% y una presión de 45 psig (12.7 mg/l de G y A)
- 5) Para una calidad inicial de agua residual de 5600 mg/l de DQO, de acuerdo con los límites máximos de G y A establecidos por la refinерía, las condiciones de operación bajo las cuales no se cumple con la calidad es con una recirculación de 5 % y presión de 35 y 55 psig, donde se obtuvo en el agua tratada 49.8 y 23.4 mg/l de G y A , respectivamente. Así como tampoco con una recirculación de 20 % y presión de 45 y 55 psig, donde se obtuvo en el agua tratada 24 y 39.7 mg/l de G y A , respectivamente
- 6) Con respecto a las concentraciones máximas de DQO establecidas por la refinерía no se cuenta con información.
- 7) En general las condiciones de operación en que se tienen mejores resultados para las tres calidades de agua es con una recirculación del 5% a una presión de 45 psig, para las grasas y aceites.

### **3.3.6. Discusión de los resultados en las pruebas de flotación con aire disuelto**

En las pruebas de desestabilización-flotación con aire disuelto se encontró que la calidad del agua residual (DQO) tiene un efecto significativo, en la calidad del agua tratada (concentración de DQO, grasas y aceites y turbiedad) y las remociones obtenidas para las tres variables dependientes a un intervalo de confiabilidad del 95%. De tal forma que se obtuvieron mejores eficiencias de remoción en DQO para el agua más concentrada.

En general se encontró que una baja recirculación (5%) presenta mejor remoción en G y A y DQO. Es posible que una pequeña porción del floculante utilizado se mantenga libre en el agua residual clarificada, cuando se recircula mayor cantidad de agua clarificada, se estará agregando una cantidad de floculante adicional al floculante que se agrega en el floculador, que pudiera estar estabilizando nuevamente el coloide y con ello se reduce la eficiencia de remoción.

El uso de un polielectrolito combinado con la flotación con aire disuelto es una alternativa muy buena para remoción de grasas y aceites, siempre y cuando se opere a las condiciones más convenientes que permitan cumplir con la calidad requerida a un costo razonable.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos solamente con el proceso de coagulación, permiten tener una calidad de agua tal que se cumpliría con la calidad establecida por GEMA, en cuanto al DQO y a las grasas y aceites. Sin embargo, los niveles de DQO obtenidos no cumplen con los límites internos establecidos por la refinería, por lo que es necesario de un tratamiento adicional.

El rompimiento de la emulsión mediante la acidificación del agua residual no resultó ser una buena alternativa, pues la eficiencia de remoción en DQO y turbiedad estuvo alrededor del 67%, además por la dosis requerida del ácido clorhídrico se producía un agua muy ácida que sería necesario su neutralización.

La adición de un reactivo orgánico (C-1288, C-1781 y Ecofloc 432) adicional a la aplicación de un reactivo mineral (Sulfato de Aluminio y cloruro férrico), no presentó ventajas significativas en las remociones de turbiedad y DQO, sin embargo tuvo la ventaja de reducir hasta en un 30% el volumen de lodos generados. Aunque la adición del reactivo orgánico implica un incremento en el costo de reactivos del orden del 10 al 30%.

La clarificación únicamente con el uso de los polielectrolitos (C-1288, C-1781 y Ecofloc 432) presentó las ventajas de menor producción de lodos (alrededor de un 50%), muy pequeñas dosis y menor costo por metro cúbico de agua tratada en comparación con los reactivos inorgánicos (sulfato de aluminio y cloruro férrico), además de no adicionar color al agua tratada como ocurre en el caso de las sales de hierro.

Si se implementa un sistema de flotación con aire disuelto posterior al rompimiento de la emulsión con un reactivo orgánico, después del cárcamo de bombeo donde se mezclan los efluentes del primer separador de grasas y del canal del drenaje

pluvial, si es posible cumplir con la calidad se requiere para que la planta GEMA recibiera toda el agua residual, y evitar hacer diluciones con el agua de la Laguna Patos, de tal forma que la refinería podría entregar el total del efluente proveniente solamente de los separadores primarios y los efluentes pluviales, y lograr cumplir con “descarga cero”.

De manera similar, también se podría cumplir con el control interno con que cuenta la refinería, en caso de contar con variaciones de la calidad del agua residual entre los 1700 y 5600 mg/l en DQO. En este caso sería necesaria la desestabilización de la emulsión y la operación de la flotación con aire disuelto bajo las condiciones de 5% en recirculación y 45 psig de presión. Esto considerando sólo el valor de G y A y de manera similar en cuanto al cumplimiento de la NOM-001-SEMARNAT-1996.

Sin embargo no se garantiza la calidad para el cumplimiento del límite de DQO establecido internamente en la refinería, pues el valor de DQO en todo momento rebasa en el orden de 6 veces el límite establecido. En este caso sería conveniente implementar otro tipo de acciones. La DQO no se encuentra normada dentro de la NOM-001-ECOL 1996.

Las mejores eficiencias de remoción en DQO, G y A y turbiedad se obtuvieron con el agua residual cuya DQO esa de 5600 mg/l.

Sólo para la variable de turbiedad y remoción de turbiedad el efecto de la recirculación fue significativo a un intervalo de confiabilidad del 95%. La presión en el tanque de recirculación no presentó significancia estadística para ninguna de las variables estudiadas.

Con respecto al efecto de la temperatura se encontró que conforme la temperatura es mayor, los aceites aumentan su solubilidad por lo que se dificulta su remoción.

## **RECOMENDACIONES**

Cabe señalar que los resultados obtenidos son a nivel experimental en laboratorio donde las condiciones ambientales (presión y temperatura) fueron diferentes a las condiciones ambientales del sitio donde se encuentra la refinería. Además, el agua usada para la experimentación fue producto de una muestra puntual y sus características se afectaron debido al tiempo y forma de transporte y almacenamiento, por lo que es recomendable llevar a cabo un trabajo experimental a nivel planta piloto en el sitio de la refinería, con el objetivo de reducir interferencia y durante un periodo más largo de tiempo de tal forma que se pudiera desarrollar el trabajo considerando las variaciones horarias y diarias que se presentan en el agua residual debido a los procesos de la refinería.



## BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS

- Ødegaard, H. (1995), "Optimization of flocculation / flotation in chemical wastewater treatment", *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, 1995, pp. 73-82.
- Alther, G. R. (2001), "How to remove emulsified oil from wastewater with organo clays", *Water Engineering & Management*, vol. 148, núm. 7, pp. 27-29.
- Arnold, S. R. *et al.* (1995), "Recent applications of dissolved air flotation pilot studies and full scale design", *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 327-340.
- Arora, H. *et al.* (1995), "Evaluation of dissolved air flotation process for water clarification and sludge thickening", *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 137-147.
- ATAS. (1986), "Principios para el diseño y la operación de plantas de tratamiento de aguas de refinerías de petróleo", Asociación Técnica Alemana de Saneamiento, ATV (Abwasser Technische Vereinigung), 54 pp.
- Atkins, P. W. (1986), "Fisicoquímica", Trad. Löeb, B. y Ríos, F. M. A., EUA, Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, 3ª. ed., 1007 pp.
- AWWA. (1992), "Operational control of coagulation and filtration processes", EUA, Manual of water supply practices, pp. 72-88.
- Baron, C. *et al.* (2000), "B.O.O. Case: water management project for the use of reclaimed wastewater and desalted seawater for the Antonio Dovali Jaime

- refinery, Salina Cruz, Oaxaca Mexico”, *Water Science & Technology*, vol. 42, núm. 5-6, pp. 29-36.
- Bauer, M. J. *et al.* (1998), “Enhanced rapid gravity filtration and dissolved air flotation for pre-treatment of river Thames reservoir water”, *Water Science & Technology*, vol. 37, núm. 2, pp. 35-42.
- Box, G. E. P. y Draper, N. R. (1987), “Empirical model building and response surfaces”, New York.
- Bunker, D. Q. Jr. *et al.* (1995), “Pretreatment considerations for dissolved air flotation: water type, coagulants and flocculation”, *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 63-71.
- CENAMEC. (2002), “Ciencia y comunicación: Ciencias de la naturaleza y tecnología”, Venezuela, Sociedad Fondo Editorial CENAMEC, Fundación centro nacional para el mejoramiento de la enseñanza de la ciencia, (<http://www.cenamec.org.ve/Olimpiadas/Petrol/prueba2.htm> consultada en mayo del 2002)
- Cochran, W. G. y Cox, G. M. (1978), “Diseños experimentales”, México, Editorial Trillas, 661 pp.
- Edzwald, J. K. (1995), “Principles and applications of dissolved air flotation”, *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 1-23.
- Ferguson, C. *et al.* (1995), “Comparison of dissolved air flotation and direct filtration”, *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 113-124.

Fukushi, K. *et al.* (1995), "A kinetic model for dissolved air flotation in water and wastewater treatment", *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 37-47.

FWPCA. (1967), "The cost of clean water", EUA, vol. 3, núm. 5, U.S. Department of the interior, Federal Water Pollution Control Administration.

Galil, N. I. y Wolf, D. (2001), "Removal of hydrocarbons from petrochemical waster by dissolved air flotation", *Water Science & Technology*, vol. 43, núm. 8, pp. 107-113.

Haarhoff, J. y Van Vuuren, L. R. J. (1995), "Design parameters for dissolved air flotation in South Africa", *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 203-212.

Hammer, M. J. y Hammer, M. J. Jr. (2001), "Water and wastewater technology", New Jersey, Editorial Prentice Hall, 4ta ed.

Han, M. *et al.* (2001), "Collision efficiency factor of bubble and particle ( $\alpha_{bp}$ ) in DAF: theory and experimental verification", *Water Science & Technology*, vol. 43, núm. 8, pp. 139-144.

<http://www.aquamarket.com/diccionario/terminos.asp>

Jiménez, C. B. E. (2001), "La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada", México, Editorial Limusa, Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C., Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISCA, 926 pp.

- Jokela, P. y Keskitalo, P. (1999), "Plywood mill water system closure by dissolved air flotation treatment", *Water Science & Technology*, vol. 40, núm. 11-12, pp. 33-41.
- Kemmer, F. N. y McCallion, J. (1993), "Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones", Trad. Espinosa, M. E. y Medina, F. M., Nalco Chemical Company, vol. 1 y 2.
- Kent, J. A. (1984), "Manual de Riegel de química industrial", Trad. Eroles, G. A. México, Editorial CECSA, 948 pp.
- Khorassani, H. E. *et al.* (2000), "Minimisation strategy of petrochemical wastewater organic load", *Water Science & Technology*, vol. 42, núm. 5-6, pp. 15-22.
- Kiuru, H. J. (2001), "Development of dissolved air flotation technology from the first generation to the newest (third) one (DAF in turbulent flow conditions)", *Water Science & Technology*, vol. 43, núm. 8, pp. 1-7.
- Klute, R. *et al.* (1995), "Optimization of coagulation processes prior to DAF", *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 59-62.
- Krofta, M. *et al.* (1995), "An attempt to understand dissolved air flotation using multivariate data analysis", *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 191-201.
- Lamas, R. R. (1999), "Ventajas competitivas: Tecnológicas, operativas y financieras de los sistemas primarios de tratamiento de efluentes por flotación (DAF), con respecto a los de sedimentación", Diplomado en ingeniería de procesos para tratamientos de aguas, Universidad Autónoma de Guadalajara.

- Luthy, G. *et al.* (1978), "Removal of emulsified oil with organic coagulants and dissolved air flotation", *Journal Water Pollution, Control Federation*, vol. 5, núm. 1-4, pp. 331-347.
- Mendenhall, W. (1987), "Introducción a la probabilidad y la estadística", Trad. Segami, C., México, Grupo Editorial Iberoamérica, 626 pp.
- Metcalf y Eddy, Inc. (1996), "Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización", Trad. Trillo, J de D., México, Editorial Mc Graw Hill, vol. 1, 1485 pp.
- Mijaylova N. P. *et al.* (2001), "Tratamiento primario de las aguas residuales de la refinera Madero", México, IMTA-PEMEX.
- Montgomery, D. C. (1991), "Diseño y análisis de experimentos", México, Grupo Editorial Iberoamérica, 590 pp.
- Muhammad, H. *et al.* (1999), "Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory", *Wat. Res.*, vol. 33, núm. 2, pp. 521-529.
- Nickols, D. *et al.* (1995), "The first DAF water treatment plant in the United State", *Wat. Res.*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 239-246.
- Offringa, G. (1995), "Dissolved air flotation in Southern Africa", *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 159-172.
- Ostle, B. (1979), "Estadística aplicada", México, Editorial Limusa, Sexta reimpresión, 629 pp.

Sawyer, C. N., McCarty, P. L. y Parkin, G. F. (1994), "Chemistry for environmental engineering", Singapore, Editorial Mc Graw Hill, Ediciones Internacionales, 4ta. ed.

SRH. (1971), "Preliminary investigational requirements-petrochemical and refinery waste treatment facilities".

STATISTICA 6.0. StatSoft, 2001

Standard Methods, "For examination of water and wastewater", (1992), EUA, 18va ed.

Tapia, A. y Cazarez, R. E. (2000), "Comparación de los modelos cinéticos para la flotación con aire disuelto", *Ingeniería y ciencias ambientales*, núm. 46, Año 12, pp. 11-20.

Vallance, B. C. *et al.* (1995), "Consideration of DAF retrofit to a large conventional water treatment plant", *Water Science & Technology*, vol. 31, núm. 3-4, pp. 93-101.

Zajic, J. E. (1972), "Water pollution disposal and reuse: in two volumes", Canadá, Ed. University of Western Ontario, vol. 2, Cap. 27, pp. 507-523.

Zeta meter Inc. "Zeta potencial: A complete course in 5 minutes", EUA, PO Box 3008 Staunton, V A 24402.