

103  
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

FLOCULACIÓN-COAGULACIÓN COMO  
POSTRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE UN REACTOR  
ANAEROBIO QUE TRATA VINAZAS TEQUILERAS

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

ARTURO MEZA PÉREZ

MÉXICO, D.F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

**Jurado Asignado:**

**Presidente**            **Prof. Duran Dominguez Ma. del Carmen**

**Vocal**                **Prof. Gonzalez Arredondo Leticia Ma. de los Angeles**

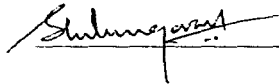
**Secretario**           **Prof. Kuppusamy Ilangovan**

**1er Suplente**        **Prof. Torres Barrera Rodolfo**

**2do Suplente**        **Prof. Ramirez Burgos Landy Irene**

**Sitio donde se desarrolló el tema. Instituto de Ingenieria de la UNAM**

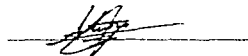
**Asesor del tema: Dr. Kuppusamy Ilangovan**



**Supervisor técnico: Ing. Bioquimico Roberto Briones Méndez**



**Sustentante: Arturo Meza Pérez**



**Agradecimientos:**

**A mis padres por todo su apoyo y cariño  
sin el cual esto no hubiera sido posible.**

**A mis hermanos, Ricardo, Saúl y Mary, por su  
cariño y paciencia.**

**A mis abuelos por consentirme.**

**A Ofelia por su cariño, amistad, comprensión  
y todo lo que hemos compartido.**

**A mis primos, Silvia, Miguel y  
Alejandro por su amistad y cariño.**

**A mis amigos: Yeyo, Martín, Mónica, Humberto,  
Lupita, Goyo, Dulce (chochito), Dulce, Tayde,  
Edy, Mary, José, Francisco y Maricela por hacer de  
estos años de escuela algo especial**

**Dr. Ilangovan por darme su  
confianza para realizar este  
trabajo y comenzar a desarrollarme  
como profesionalista.**

**Roberto Briones por brindarme tu asesoría y  
apoyo durante todo el desarrollo del trabajo y,  
sobre todo, por tu amistad.**

**Inst. de Ingeniería por permitirme  
desarrollar este trabajo.**

Es extraño y difícil de solo pensarlo  
ese rostro siempre sonriendonos, feliz de vernos,  
la forma en que nos consentía,  
siempre pendiente de nosotros,  
su abrazo tierno en cada uno de mis 21 cumpleaños,  
su cara de felicidad cuando conoció a mi hermana,  
sus reacciones siempre impredecibles,  
como en su cumpleaños que me regañó por regalarle flores

Es extraño y difícil de solo pensarlo  
que esa persona que ha estado toda la vida conmigo  
se transforme solo en una imagen en mi mente

Es extraño y difícil pensar mi vida sin ella  
que al atravesar la puerta de su casa no este más  
que no le pueda dar su beso  
como lo habia hecho siempre

Y hoy que ocurrió, que no la veré más,  
es extraño y difícil de sentir esto que hierde hasta el fondo mi alma  
y deja un vacío en mi corazón ...

Te quiero abue y aún te extraño como aquel día que te perdi.

Septiembre de 1992

# ÍNDICE

• Resumen.....	1
----------------	---

## CAPÍTULO I

• Introducción.....	2
• Objetivos.....	2
• Metas.....	3
• Justificación.....	3

## CAPÍTULO II

• Antecedentes.....	5
2.1 Coagulación y floculación.....	5
2.1.1 Sistemas dispersos.....	5
2.1.2 Teoría de la doble capa.....	7
2.1.3 Teorías sobre el mecanismo de coagulación.....	9
2.1.4 Mecanismo de floculación.....	12
2.1.5 Agentes coagulantes.....	13
2.1.6 Coagulación de sales de Al(III) y Fe(III).....	14
2.1.7 Factores que afectan el proceso de coagulación-floculación.....	17
2.1.7.1 Efectos del pH y la concentración.....	17
2.1.7.2 Efectos causados por la temperatura.....	21
2.1.7.3 Efectos causados por la agitación.....	21
2.2 Pruebas de laboratorio para criterios de diseño de tanques sedimentadores.....	22
2.2.1 Criterios de diseño para sedimentación con coagulación.....	23
2.2.2 Criterios de diseño para sedimentación por zonas.....	27
2.3 Material húmico.....	32
2.3.1 Reacciones de sales metálicas con material húmicos.....	34
2.4 Panorama general de la industria del Tequila.....	36

2.4.1 Proceso de elaboración del Tequila.....	36
---	----

### CAPÍTULO III

• Metodología.....	40
3.1 Lugar de muestreo de aguas residuales (vinazas).....	40
3.2 Caracterización de la vinaza.....	40
3.3 Pruebas de coagulación.....	41
3.3.1 Prueba de jarras.....	41
3.3.2 Agentes coagulantes y oxidantes utilizados.....	42
3.3.3 Valor de pH y dosis del reactivo.....	43
3.3.4 Mezclas de compuestos coagulantes.....	43
3.4 Análisis económico.....	43

### CAPÍTULO IV

• Resultados y Discusión.....	45
4.1 Caracterización de la vinaza.....	45
4.2 Pruebas con agentes coagulantes y oxidantes.....	46
4.2.1 Agentes coagulantes y oxidantes con vinaza cruda.....	46
4.2.2 Compuestos coagulantes y oxidantes con vinaza tratada.....	49
4.2.3 Mezclas de agentes coagulantes y oxidantes con vinaza tratada.....	58
4.3 Análisis económico.....	61
4.4 Pruebas de laboratorio para obtener los parámetros de diseño.....	65
4.4.1 Pruebas de sedimentación con floculación.....	65
4.4.2 Pruebas de sedimentación por zonas.....	66

### CAPÍTULO V

• Conclusiones.....	71
• Bibliografía.....	72

## RESUMEN

En el proceso de producción de tequila, se generan aguas residuales conocidas como **vinazas** (aguas residuales generadas durante la destilación del jugo de Agave fermentado), las cuales contienen alta concentración en materia orgánica y sales inorgánicas, además de presentar una temperatura elevada, aproximadamente de 90°C, y valores de pH en el intervalo de 3.5 a 4.5. Por tal motivo, en esta investigación se presentan resultados del tratamiento mediante **floculación-coagulación** de los efluentes que descarga un reactor anaerobio que trata **vinazas de tequila**, con el fin de determinar la dosis efectiva de floculantes para eliminar el color y materia orgánica.

Las pruebas se realizan a nivel de laboratorio en un equipo de jarras, con ayuda de floculantes tales como sulfato de aluminio, cloruro férrico, entre otros, probados de forma individual y en mezclas, variando la dosis y el pH de la vinaza.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que los floculantes más adecuados de manera individual son el sulfato de aluminio, cloruro férrico, colfloc y permanganato de potasio. Conociendo lo anterior, se realizaron mezclas con los diferentes agentes coagulantes obteniéndose los mejores resultados con las siguientes: sulfato de aluminio-cloruro férrico, colfloc-sulfato de aluminio y colfloc-permanganato de potasio. Sin embargo, considerando aspectos económicos, resulta más atractivo el sulfato de aluminio (2.5 g/L) con eficiencias de 70% en color y 37% en DQO<sub>tot</sub> y la combinación sulfato de aluminio-cloruro férrico (1.5-1.0 g/L) puesto que se remueve en 82% el color y en 41% la DQO<sub>tot</sub> (ambas pruebas a valor de pH de 6). De lo anterior, se puede suponer que el floculante más adecuado para realizar el postratamiento de los efluentes de las vinazas tratadas por vía anaerobia es sulfato de aluminio.



## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

La coloración presente en residuos líquidos coloridos comenzó a llamar la atención por los efectos que causa en los cuerpos receptores (ríos, lagos, etc.) al evitar el paso de la luz solar, con lo cual puede provocar la disminución de oxígeno disuelto en el agua debido a que parte de dicho oxígeno es producido por organismos fotosintéticos que son inhibidos, la materia que forma la coloración puede tener metales pesados que dañan las biocomunidades y, sobre todo, el aspecto que da es muy desagradable. También puede tener relación con problemas en el tratamiento de aguas por la formación de trihalometanos y otras sustancias orgánicas cloradas, además de reducir la capacidad adsorbedora de lechos de carbón activado e incrementar la demanda de cloro.

Se ha buscado eliminar estos residuos que provocan la coloración en el agua dando los mejores resultados los tratamientos fisicoquímicos como la coagulación-floculación y la adsorción en carbón activado. Esta última se utiliza solo cuando la coloración es reducida, ya que al tener una coloración alta el carbón activado se satura muy rápido.

En este trabajo se busca la manera de quitar esta coloración y reducir la cantidad de materia orgánica del agua residual de la industria tequilera tanto, sin tratamiento como tratada por un reactor anaerobio tipo UASB (Uplow Anaerobic Sludge Blanket o lecho de lodos de flujo ascendente) mediante el tratamiento fisicoquímico de la coagulación-floculación.

### OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son:

a) Evaluar la coagulación-floculación en la decoloración y remoción de materia orgánica de las vinazas tequileras "crudas" (sin tratamiento) y tratadas mediante un reactor anaerobio tipo UASB.

b) Seleccionar el ó los reactivos más adecuados para disminuir la coloración y el contenido de materia orgánica que sean viables, tanto técnica como económicamente.

## METAS

Las metas de este trabajo son

- Determinar la dosis efectiva reactivo para remover el color y la demanda química de oxígeno (DQO) mediante coagulación-floculación, bajo diferentes condiciones (con diferentes valores de pH y concentraciones del reactivo constante y a diferentes concentraciones del reactivo a pH constante).
- Evaluar la viabilidad económica del o los reactivos (coagulantes u oxidantes) que presenten mejores resultado, tanto en decoloración como en reducción de la materia orgánica para su uso en el tratamiento

## JUSTIFICACIÓN

Las aguas residuales que se generan en la producción de bebidas alcohólicas por medio de la fermentación contienen cargas orgánicas muy altas, una de estas bebidas es el tequila. En la actualidad, la producción de tequila en México es de aproximadamente 70 millones de litros anuales. Si se toma en cuenta que al producir un litro de tequila se generan de 7 a 10 litros de aguas residuales, esta industria genera anualmente 700 000 m<sup>3</sup> de aguas residuales (vinazas). Las condiciones a las que se descargan estas aguas residuales son las siguientes: temperatura de 90°C, DQO de 66 25 g/L y pH de 3.4. Tomando el valor de la DQO y la producción de vinazas producidas, la contaminación que generan anualmente es aproximadamente 42 000 000 kg de DQO anual.

Estas aguas residuales son comúnmente usadas para riego de sembradíos, pero debido a las características que presentan se ha ido afectando la textura del suelo. Esto ocurre con las industrias que se localizan en las afueras de la ciudad de Guadalajara. En la ciudad de Guadalajara las vinazas se descargan al drenaje sin ningún tratamiento previo.

Por lo anterior, se esta realizando un estudio cuyo objetivo es dar tratamiento a estas vinazas por un proceso biológico utilizando un reactor anaerobio del tipo UASB (Alvarez *et al.*, 1995). Aunque los resultados obtenidos en esta investigación son alentadores, por que se han alcanzado eficiencias de remocion de DQO del orden de 80% o, aun contienen una alta cantidad de materia orgánica, la cual no permite cumplir con lo estipulado por la legislacion para su descarga.

Es por ello que debe implementarse un proceso para el postratamiento del efluente que elimine la materia organica no removida asi como la coloracion que presenta el agua tratada. El sistema que se propone para alcanzar la calidad requerida al agua para su descarga es la coagulación y floculación

## CAPÍTULO II

### ANTECEDENTES

#### 2.1 Coagulación y floculación

La coagulación y la floculación son procesos universalmente empleados en el tratamiento de aguas residuales. Aunque estos terminos son utilizados indistintamente por muchos autores, una distinción se ha hecho entre ambos. Recientemente, en un esfuerzo para estandarizar conceptos, se ha logrado una aceptación general de las siguientes diferencias.

**Coagulación:** Es el proceso por medio del cual los componentes en una suspensión estable o solución son desestabilizados energeticamente venciendo la fuerzas que mantienen su estabilidad.

**Floculación:** Es el proceso por medio del cual partículas desestabilizadas se unen para formar largas partículas estables o aglomerados.

Hasta ahora no se han podido encontrar los mecanismos exactos que ocurren durante estos procesos, pero existen muchas teorías que hablan de ellos.

##### 2.1.1 Sistemas dispersos

En teoría, toda clase de materia que esté finamente dividida puede estar en estado coloidal. Los coloides quedan en dispersión en el medio que los rodea. Los coloides forman la *fase dispersa* y el medio toma el nombre de *medio dispersante*.

Los sistemas coloidales se pueden clasificar en función de los estados de la *fase dispersa* y del medio dispersante (Tabla 2.1). Además se pueden definir los sistemas dispersos por un intervalo de tamaño de partícula, como se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1 Diferentes tipos de sistemas dispersos

Medio de Dispersión	Fase Dispersa	Sistema (ejemplo)
Gas	Gas	No se forma pues la mezcla es homogénea
Gas	Líquido	Niebla
Gas	Sólido	Humo
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Suspensión
Sólido	Gas	Espuma sólida
Sólido	Líquido	Emulsión sólida
Sólido	Sólido	Ciertas aleaciones

Tabla 2.2. Intervalo de tamaño de partícula

Longitud mayor (cm)	Área / unidad de volumen (cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )
1	6
10 <sup>-1</sup>	60
10 <sup>-2</sup>	600
10 <sup>-3</sup>	6 × 10 <sup>-3</sup>
10 <sup>-4</sup>	6 × 10 <sup>-4</sup>
	Límite de resolución del microscopio óptico
10 <sup>-5</sup>	6 × 10 <sup>-5</sup>
10 <sup>-6</sup>	6 × 10 <sup>-6</sup>
10 <sup>-7</sup>	6 × 10 <sup>-7</sup>
10 <sup>-8</sup>	Soluciones verdaderas

En su mayoría, los sistemas coloidales pueden clasificarse en dos grandes grupos, liófilos y liófilos. Por definición, los sistemas liófilos son meras suspensiones de partículas de tamaño coloidal ya que, como su nombre lo indica, hay muy poca o ninguna afinidad entre el medio dispersante y las partículas. Las partículas en suspensión experimentan muchísimas colisiones por segundo unas con otras, y si en cada una de estas colisiones se adhirieran

mutuamente, la suspensión duraría solo algunos minutos o segundos. Pero como existen suspensiones liófilas que pueden durar años se deduce que, para llegar a entrar en colisión, las partículas deben lograr vencer alguna fuerza de repulsión de corto alcance para llegar al equilibrio más estable.

Los sistemas liófilos son soluciones verdaderas de macromoléculas o de micelas (agregados de moléculas primarias de menor tamaño) que tienen dimensiones en el intervalo del tamaño coloidal. Como su nombre lo indica, en estos sistemas hay fuerte atracción entre el medio dispersante y las partículas. Entre los coloides liófilos se encuentran muchos polímeros naturales y sintéticos, sustancias de gran importancia biológica como proteínas, ácidos nucleicos, almidones entre muchas otras macromoléculas (Toral, 1973).

Existe también otro grupo que es denominado de asociación, este está formado por agregados de moléculas que constan de una parte liófila y una parte liófila, por ejemplo jabones, detergentes, emulsificantes, productos biológicos, entre otros.

### **2.1.2 Teoría de la doble capa**

Para explicar la teoría física se basaron en el fenómeno de la doble capa difusa. Esta doble capa ha tratado de ser explicada por varios investigadores (Toral, 1973). Para tratar de explicarla se puede imaginar un recipiente con una solución de un electrolito uniformemente distribuido, se supone que una de las paredes del recipiente tiene una carga, con lo cual aparece en la solución un número equivalente de iones de signo opuesto (contraiones). Con esto habrá una nueva distribución de los iones en la solución, debido a que los contraiones serán atraídos por la pared y los similitones (iones con la misma carga que la pared) serán repelidos. Si no existiera ningún tipo de agitación, o fuera demasiado pequeña en comparación a las fuerzas eléctricas que actúan, la pared y los contraiones formarían una doble capa compacta y el resto de la solución no sería afectada, pero debido a que siempre existe algún tipo de agitación se impide que se forme esta doble capa compacta, y los contraiones en vez de formar una capa sólo estarán cerca de la pared, y al hacerlo apantallarán el efecto pleno de la carga de la misma sobre los más alejados de ella.

Dos teorías son las más utilizadas para explicar el efecto de la doble capa: la teoría de la capa "difusa" (Gouy-Chapman) y la teoría de la capa de Stern.

La teoría de la capa difusa, que es la más sencilla, se basa en las siguientes suposiciones:

- La superficie (pared) es plana, de extensión infinita y cargada uniformemente
- Los iones en la doble capa son cargas puntiformes distribuidas mediante la ley de Boltzman.
- El disolvente solo afecta la doble capa por su constante dieléctrica

En las suposiciones anteriores se tiene la limitación de que las concentraciones iónicas calculadas cerca de la superficie cargada resultan absurdamente altas. Stern introdujo una corrección en la cual se considera el tamaño finito de los iones en la primera capa iónica adyacentes a la superficie cargada. También supuso que las fuerzas electrostáticas son más fuertes, por adsorción, y están tan reforzadas por las fuerzas de van der Waals, que la agitación térmica no puede contrarrestarlas, por lo que parte de los contraiones quedan adheridos en capa compacta a la superficie cargada.

La capa compacta de Stern está en equilibrio dinámico con la capa difusa de Gouy-Chapman y esta formada por contraiones. Lo anterior se ilustra en la Figura 2.1.

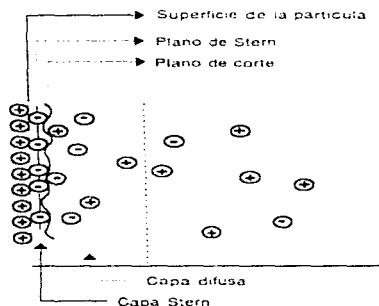


Figura 2.1. Representación esquemática de la doble capa según Stern (Toral, 1973)

### 2.1.3 Teorías sobre el mecanismo de coagulación

En los inicios de los años 60's (Stumm y Morgan, 1962) existían dos teorías que tenían ventajas para explicar el mecanismo básico de la coagulación y estabilidad de coloides :

a) **La teoría química :**

Supone que los coloides son agregados de estructuras químicas definidas, cuya carga primaria de partículas coloidales proviene de la ionización de grupos inorgánicos complejos presentes en la superficie de las partículas dispersadas, y que la desestabilización de coloides es debida a la interacción química, la cual es la formación de complejos y transferencia de protones.

b) **La teoría física :**

Enfatiza el concepto de la doble capa eléctrica y la importancia de los factores físicos predominantes, tales como la adsorción de iones de carga contraria, reducción del potencial zeta y formación par ión en la desestabilización de coloides.

Una versión muy simplificada de la teoría física puede ser resumida como sigue: iones "ajenos" son adsorbidos en la superficie de la partícula dispersada, las partículas dispersas son cargadas eléctricamente. Estos iones "ajenos" puede darse por la adición de electrolitos, la cuagulación se asume a la adsorción del contra-ión (iones "ajenos" de carga contraria) y compactación de la parte difusa de la doble capa, y el proceso puede ser visualizado asumiendo que las cargas son "neutralizadas".

Se ha indicado que partículas coloidales son conocidas por acarrean una carga eléctrica en una solución acuosa. La mayoría de los coloides en agua y en aguas residuales portan una carga negativa, pero una dispersión coloidal no tiene una carga eléctrica neta. La carga primaria en las partículas son contrabalanceadas por cargas en la fase acuosa, resultando en una doble capa eléctrica en toda la interfase entre el sólido y el agua. Las fuerzas de difusión y atracción electrostática extienden la carga en el agua alrededor de estas partículas en una capa difusa. Fuerzas eléctricas repulsivas y fuerzas de van der Waals atractivas interaccionan entre las partículas



en la solución, produciendo un barrera potencial que previene de la agregación. El principal mecanismo controlante de la estabilidad de partículas hidrofóbicas e hidrofílicas es la repulsión electrostática. En el caso de las partículas hidrofóbicas, un exceso de aniones o cationes puede acumularse en la interfase, produciendo un potencial eléctrico que puede repeler partículas de potencial superficial similar. Para superficies hidrofílicas, típicamente están cargadas eléctricamente debido a la disociación de grupos inorgánicos, por ejemplo, un carboxilo u otro grupo orgánico ácido localizado en la interfase o superficie de la partícula.

Se puede hablar de muchos modelos derivados dentro de las teorías física y química para explicar la desestabilización de partículas coloidales. Una de las primeras es el modelo de doble capa, éste predice que la concentración de coagulante necesario para desestabilizar un coloide debe ser independiente de la concentración de coloide y también que la carga-reversa y la reestabilización de coloides no puede ocurrir.

El modelo coloidal-químico simplista puede ser usado para describir las interacciones entre partículas coloidales, se basa en la teoría de interacciones en la doble capa. La aplicación de este modelo considera que la interacción neta entre dos partículas coloidales puede ser descrita por una combinación cuantitativa de atracción van der Waals con la repulsión Coulombica de la doble capa eléctrica similar.

De la aplicación de este modelo para desestabilización de partículas se pueden derivar varias conclusiones (Stumm y O'Melia, 1968).

- La concentración de electrolitos indiferentes necesaria para desestabilizar los coloides depende de la valencia de los iones.
- La concentración de coagulación crítica (CCC) es la concentración mínima alrededor de la cual la coagulación o, más precisamente, la desestabilización es producida virtualmente independiente de la concentración de la fase dispersa.
- Concentraciones de electrolitos en exceso de la CCC no puede producir reestabilización de la dispersión coloidal.

La atracción de la superficie para el adsorbato puede resultar de interacciones químicas tales como enlaces hidrógeno, reacciones de coordinación, enlaces covalentes y reacciones de intercambio iónico, en adición a efectos electrostáticos

Esta teoría no logra explicar lo que ocurre en la realidad ya que en la mayoría de las ocasiones en que se agregan dosis de coagulante en exceso se produce una reestabilización de las partículas coloidales en solución (Johnson y Amirtharajah, 1983). Además, la dosis de coagulante a aplicar sí depende de la concentración cuando existe materia orgánica (Dempsey *et al*, 1984)

El modelo de puenteo, en contraparte, predice una dependencia lineal de la dosis de coagulante óptimo en la concentración de superficie sólida en el coloide y también considera que la reestabilización puede ocurrir.

La Mer, (1964), desarrolló una teoría de enlace químico que provee un modelo más aceptable para comprender la capacidad de polímeros para desestabilizar suspensiones coloidales. Esta teoría, en forma simplista, propone que una molécula polimérica puede atacar a la superficie de una partícula coloidal en uno o más sitios de adsorción, con el resto de la molécula extendida en la solución. Estos segmentos extendidos pueden interactuar con sus sitios vacantes con otras partículas coloidales.

Estas partículas poliméricas pueden tener muchos grupos o segmentos que potencialmente pueden ser adsorbidos; estos grupos son relativamente libres de interactuar entre ellos. Los grupos carboxilo, fosforilo e hidroxilo pueden ser efectivos en provocar adsorción. La importancia de estos grupos funcionales tiene atención específica por las interacciones químicas que involucra la adsorción.

Algunas subdivisiones significativas del modelo de enlace son

- La desestabilización óptima ocurre cuando sólo una porción de los sitios de adsorción viable en la superficie de la partícula coloidal son cubiertos.
- La dosis de polímero que satura la superficie viable de la fase dispersada produce una reestabilización de coloides

- Bajo ciertas condiciones una suspensión desestabilizada puede ser reestabilizada por exceso de agitación debido al rompimiento de enlaces polímero-superficie y el regreso plegadizo del segmento extendido en la superficie de la partícula primaria.

De primordial importancia es la relación directa entre el área superficial utilizable en el sistema coloidal y la cantidad de polímero requerido para producir una desestabilización óptima.

En los últimos años, se ha comenzado a suponer que la adsorción juega un papel muy importante en la desestabilización de partículas coloidales. Estas son algunas de las teorías que se han desarrollado acerca de la desestabilización de partículas coloidales de las soluciones. A pesar del largo tiempo de estudio y las diversas teorías no se ha logrado conocer perfectamente el fenómeno de coagulación-floculación.

#### **2.1.4 Mecanismo de floculación**

Se han discutido previamente las reacciones y mecanismos que desestabilizan los componentes que se desean eliminar en los procesos de tratamiento de agua (coagulación). El proceso de floculación se da en diferentes pasos, iniciado por las colisiones aleatorias de partículas debido al movimiento browniano y dando como resultado la formación de floculos. Este proceso se denomina floculación pericinetica y se completa dentro de pocos segundos debido al limitado tamaño del floculo sobre el efecto del movimiento browniano. Este mecanismo ocurre en lo que se conoce como la etapa de "mezclado rápido" del proceso, la cual es necesaria para un contacto eficiente y completo del coagulante con los contaminantes, también sea quizás la más importante operación en el tratamiento de agua por coagulación-floculación. El tiempo para que se complete el mecanismo de desestabilización está determinado por la duración de la reacción de los diferentes pasos que están involucrados, los cuales se presentan en la Tabla 2.3.

La siguiente etapa de la floculación es conocida como floculación ortocinetica. En este paso, el mayor contacto de partículas es ejercido por una inducción de gradientes de velocidad ya sea por obstrucciones físicas en el flujo (deflectores, medio filtrante como en la filtración directa) o por agitación mecánica o hidráulica. Las diferentes velocidades de las partículas así crean la oportunidad de la colisión y posterior aglomeración. El tiempo y gradiente de velocidad determinan

la tasa y extensión de la agregación de partículas. Obviamente un gradiente de velocidad alto (cortante) inducirá a una rápida agregación pero limitará el tamaño de la partícula o del floculo. Esto produce para cualquier gradiente de velocidad dado un tiempo de floculación limitado fuera del cual el tamaño del floculo no se incrementará.

Tabla 2.3. Tiempos aproximados (segundos) para varias reacciones involucradas en los procesos de desestabilización

Formación de complejos mononucleares ( $AlOH^{2+}$ , $FeOH^{2+}$ )	$10^{-1}$
Formación de complejos polinucleares	$10^{-2} - 1$
Adsorción de especies superiores en partículas coloidales	$10^{10}$
Cambios en la estructura de la doble capa eléctrica	$10^{-8}$
Colisión browniana	$10^{-2} - 10^2$
Cambios de carga en las partículas de la superficie	$10^{-6} - 10^4$

### 2.1.5 Agentes coagulantes

En la actualidad existen muchos tipos de agentes coagulantes, que se clasifican en dos grandes grupos orgánicos e inorgánicos

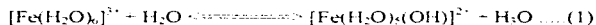
Los compuestos coagulantes orgánicos son principalmente polímeros cuya composición consiste en moléculas de grandes cadenas de unidades químicas repetidas con una estructura definida para proveer propiedades fisicoquímicas distintivas en el polímero. Las unidades químicas usualmente tienen una naturaleza que imparte una carga eléctrica a la cadena del polímero. Estos polímeros presentan buena aplicación en el tratamiento de aguas, pero debido a su alto costo es poco factible su uso

Los agentes coagulantes inorgánicos son normalmente sales o polielectrolitos. Los más utilizados son ciertas sales como  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $MgSO_4$  y  $Ca(OH)_2$ . Estos reactivos se emplean con mayor frecuencia por su efectividad y bajo costo.

### 2.1.6 Coagulación con sales de Al(III) y Fe(III)

Los agentes coagulantes más utilizados son las sales de aluminio y hierro, de ahí que exista mayor información en la literatura acerca de las reacciones que suceden en el proceso coagulación-floculación.

Las sales de aluminio y de hierro al entrar en contacto con una solución, primeramente son hidratadas ( $Me^{3+}(H_2O)_6$ ). Posteriormente, se forma un equilibrio ácido-base, por ejemplo, para el  $Fe^{3+}$  es:



La transferencia de un protón a una molécula de agua solvente, un  $H_2O$  coordinado es transformado a un hidróxido. La base conjugada de la reacción anterior puede nuevamente transferir un protón.

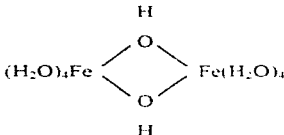


Este paso puede ser seguido por pasos similares. La adición de sales de  $Fe^{3+}$  en agua promueve el descenso en el valor de pH, esto se justifica debido a que su constante de acidez es similar a la del ácido fosfórico.

Los complejos de hidróxido de hierro tienen una fuerte tendencia a polimerizarse. La reacción simple dirige a una especie dimerica:



Los dos iones metálicos están probablemente enlazados como sigue:



El dímero formado puede tener una secuencia de reacciones hidrolíticas, probablemente acompañado por reacciones de deshidratación, dirigidas a una coordinación progresiva de iones

$Fe^{3+}$  con iones hidróxido. Como la carga de  $Fe^{3+}$  disminuye debido a la coordinación con grupos hidróxilo, la repulsión entre los iones decrece y la tendencia a polimerizar se incrementa.

Con aluminio se presenta una situación similar comparada con la del  $Fe^{3+}$ . En la Tabla 2.4 se ilustran las posibles reacciones de hidrólisis para el hierro (III) y aluminio(III).

Han sido reportados, en algunas ocasiones, como complejos hidróxo-metálicos multiméricos los productos de la hidrólisis multinuclear,  $Me_n(OH)_p^{z-}$ . Una gran variedad de especies solubles se han reportado por varios investigadores, entre las que se incluyen:

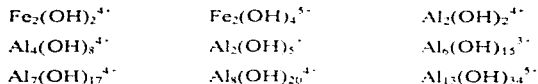


Tabla 2.4. Reacciones para la hidrólisis de Al(III) y Fe(III) y el valor de sus constantes de equilibrio

Especies	Reacciones	log K(25°C)
$Al^{3+}$	$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + H_2O$	
$Al(OH)^{2+}$	$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$	-5.03
$Al(OH)_2^+$	$Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + 2H^+$	
$Al(OH)_3$	$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3H^+$	
$Al(OH)_4^-$	$Al^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + 4H^+$	
$Fe^{3+}$	$2Fe(OOH)_4 + 3H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 2H_2O$	-38
$Fe(OH)^{2+}$	$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$	-2.6
$Fe(OH)_2^+$	$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	-6.74
$Fe(OH)_3$	$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+$	-6
$Fe(OH)_4^-$	$Fe^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_4^- + 4H^+$	
$Fe_2(OH)_2^{4+}$	$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-2.85

(am) = Amorfo (s) = Sólido

Stumm y O'Melia (1968), enfatizan que los efectos de sales de  $Al^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  sobre la coagulación no son causados por los iones metálicos simples (que son  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  y  $Al(H_2O)_6^{3+}$ ), sino por productos de la hidrólisis, los cuales son complejos hidróxi-metal multinucleares que

pueden ser altamente cargados. La formación de complejos de estos iones ocurre no solo con  $\text{OH}^-$ , sino también con otras bases y con grupos ionizados en muchos coloides.

Hasta el momento no se conoce con precisión las especies de aluminio o de hierro que se forman. Se han logrado detectar diferentes especies poliméricas pero aún se desconoce el mecanismo por el cual se forman y qué interacción tengan en el proceso de coagulación-floculación.

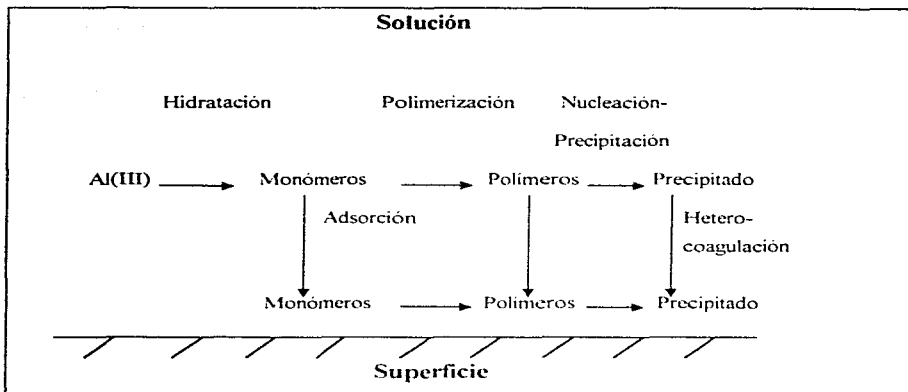
Para poder comprender la coagulación y floculación se comenzó a observar que tanto la teoría química como la teoría física, tenían que ser aplicadas conjuntamente.

Se cree que la adsorción es uno de los pasos más importantes en la desestabilización de partículas coloidales. Se propuso un mecanismo denominado adsorción-desestabilización, para explicar el mecanismo de adsorción-desestabilización. Stumm y O'Melia, (1968), proponen que cationes metálicos tales como  $\text{Fe(III)}$  y  $\text{Al(III)}$  son hidratados en agua y están presentes como acuocomplejos. Los complejos hidroxometálicos se forman en agua y son rápidamente adsorbidos en la interfase de las partículas dispersas, mientras que los iones acuometálicos simples no son adsorbidos. A causa de la adsorción de especies con cargas opuestas, las partículas dispersas se desestabilizan permitiendo que la coagulación-floculación ocurra.

Johnson y Amirtharajah, (1983), proponen un posible mecanismo para depositar especies de hidróxido de aluminio en la superficie de una partícula suspendida, ésta se describe en la Figura 2.2.

La coagulación-floculación es un proceso que depende del tiempo y se cree que intervienen ciertos pasos en la reacción, tales como:

- 1) Hidrólisis de iones metálicos multivalentes y la subsecuente polimerización a especies de la hidrólisis multinuclear.
- 2) Adsorción de especies de la hidrólisis en la interfase sólido-líquido para acompañar la desestabilización de los coloides.
- 3) Agregación de partículas desestabilizadas por enlace involucrando transporte de partículas e interacciones químicas.



**Figura 2.2.** Posible mecanismo para depositar las especies de hidróxido de aluminio en la superficie de una partícula suspendida

- 4) Agregación de partículas desestabilizadas por transporte de partículas y fuerzas de van der Waals.
- 5) Maduración de floculos, acompañado por cambios químicos en la estructura de Me-OH-Me, manifestándose cambios en la sorbabilidad de floculos y en la extensión de la hidratación del mismo.
- 6) Precipitación de hidróxidos metálicos.

### 2.1.7 Factores que afectan el proceso de coagulación-floculación

Se ha determinado que existen otros factores que son importantes durante la coagulación, como son: pH, dosis aplicada de agente coagulante, agitación y temperatura.

#### 2.1.7.1 Efectos del pH y la concentración

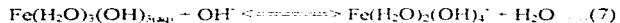
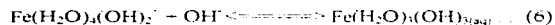
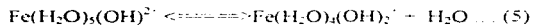
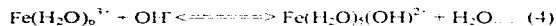
La importancia del pH se puede ver de forma clara en los diagramas de pH vs.  $\log\{\text{Aluminio}\}$ . Un ejemplo de este tipo de gráficas se muestra en la Figura 2.3, en éstas se



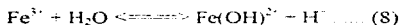
observa, que dependiendo del pH y la concentración de agente coagulante, sobre todo si son sales de aluminio o hierro, es la o las especies del metal que predominan y, mediante resultados obtenidos experimentalmente, encontrar las zonas de los diferentes mecanismos de desestabilización de las partículas coloidales. Estos diagramas tomaron importancia en los años 80's y se estudiaron más profundamente.

A continuación se describe como se pueden construir estos diagramas tomando como ejemplo al Fe(III)

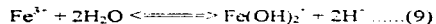
Para el ión férrico hidratado se ilustran la formación de los complejos hidroximetálicos como sigue.



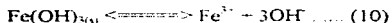
Hidroxicomplejos o productos de la hidrólisis del ión metálico trivalente tienen un efecto muy marcado en la solubilidad de estos iones. Para el Fe(III) en agua pura, se da el siguiente equilibrio :



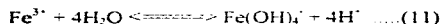
$$\log K = -2.6$$



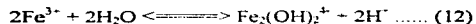
$$\log K = -6.74$$



$$\log K_{\text{neq}} = -38$$

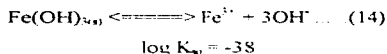
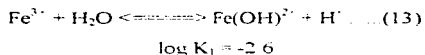


$$\log K = -23$$

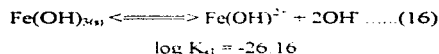


$$\log K = -2.85$$

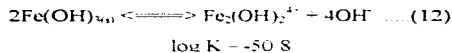
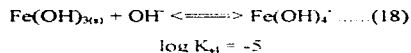
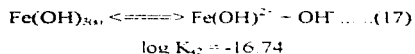
El efecto de estos hidroxicomplejos en la solubilidad, convencionalmente se ilustra en diagramas log de la concentración vs pH (log C-pH). Para graficar estas ecuaciones en los diagramas que pueden expresarse en términos de especies de Fe(III) solubles,  $H^+$  y  $Fe(OH)_3(s)$ , las constantes de equilibrio también se expresan en términos de Fe(III) soluble y  $H^+$ . Por ejemplo, sumando las ecuaciones (13), (14) y (15)



se obtiene



Ecuaciones para  $\{Fe(OH)_2^+\}$ ,  $\{Fe(OH)_4^-\}$  y  $\{Fe_2(OH)_2^{4+}\}$  pueden deducirse de manera similar:



Estas cuatro ecuaciones pueden graficarse en un diagrama de log C vs. pH. Para la ecuación (16), la cual describe el comportamiento de la especie  $Fe(OH)^{2+}$  con el pH en una solución en equilibrio con  $Fe(OH)_3(s)$ .

$$K_{s1} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}} = [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}][\text{OH}^-]^2 \dots (19)$$

Tomando logaritmos y debido a que  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = 1.84 - 2\text{pH} \dots (20)$$

Esta ecuación se gráfico como la línea 1 en la Figura 2.3, donde se muestran las siguientes líneas derivadas de las subsecuentes reacciones.

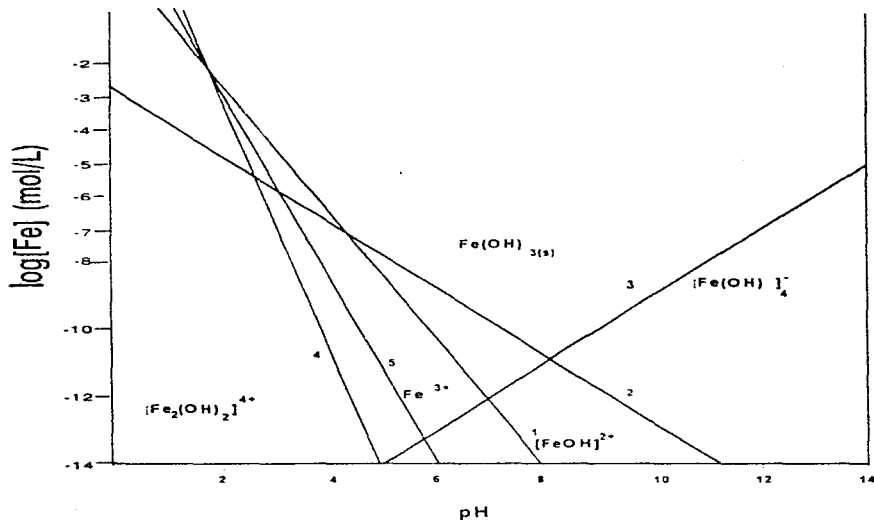


Figura 2.3. pH vs. log de la concentración para el Fe(III)

Para la ecuación (10), que es la línea 2 en la misma gráfica :

$$\log \{ \text{Fe}(\text{OH})_2^+ \} = -2.74 - \text{pH} \dots (21)$$

Para  $\{ \text{Fe}(\text{OH})_4^- \}$ , que es la línea 3:

$$\log (\text{Fe}(\text{OH})_4^-) = \text{pH} - 19 \dots (22)$$

Para  $\{ \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} \}$ , que es la línea 4:

$$\log \{ \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} \} = 5.2 - 4 \text{ pH} \dots (23)$$

Para  $\text{Fe}^{3+}$ , que es la línea 5:

$$\log (\text{Fe}^{3+}) = 4 - 3 \text{ pH} \dots (24)$$

### 2.1.7.2 Efectos causados por la temperatura

Los efectos causados por la temperatura fueron estudiados por Morris y Knocke (1984), encontrando que

- En condiciones de temperatura extremadamente baja la eficiencia de remoción de la turbiedad por medio de agentes coagulantes con ión metálico disminuye. Esto puede ser debido a cambios fundamentales en las características de los flocúlos, ya que a estas condiciones resultan ser más pequeños que los formados a temperatura controlada.
- La temperatura tiene gran impacto en el proceso de coagulación cuando se usa el sulfato de aluminio, debido a que la velocidad de reacción de la hidrólisis es dependiente de la temperatura y aumenta conforme se incrementa la temperatura.
- Condiciones de baja temperatura no pueden inhibir la velocidad de precipitación del hidróxido de aluminio o hierro.

### 2.1.7.3 Efectos causados por la agitación

La importancia de la agitación ha ido cambiando conforme han pasado los años, cuyo objetivo principal es facilitar el contacto entre los iones metálicos y las partículas coloidales

que se encuentran en solución en un menor tiempo. Anteriormente, se recomendaba aplicar una agitación rápida durante aproximadamente cinco minutos y una agitación lenta de una hora. Posteriormente, se redujo el tiempo de agitación rápida hasta un minuto y la agitación lenta una hora.

Las recomendaciones anteriores se daban de manera empírica. Pero en los años 70's se comenzó a investigar que efectos provocaba la agitación. Amirtharajah y Mills (1982), mencionan que el mezclado rápido solo tiene importancia en uno de los mecanismos que intervienen en la coagulación-floculación, adsorción-desestabilización, y que debido a que este mecanismo se realiza de manera muy rápida, por ejemplo, productos de la hidrólisis del metal monomérico, como  $AlOH^{2+}$ , son formados en microsegundos y productos poliméricos pueden formarse en aproximadamente un segundo. La agitación rápida debe realizarse en unos cuantos segundos, ya que si se agita durante más tiempo, los floculos pueden ser dañados y las partículas coloidales se reestabilizarán.

El propósito fundamental del mezclado lento es promover colisiones entre partículas para que se formen. Esta colisión de partículas se da por movimiento Browniano, movimiento del fluido y sedimentación diferencial.

Las colisiones entre dos partículas pequeñas, por ejemplo de 10 micrómetros de diámetro, se dan primeramente por movimiento Browniano. Las colisiones entre partículas pequeñas y grandes son en su mayoría generadas por sedimentación diferencial, por ejemplo, colisiones que ocurren entre partículas con diferentes velocidades de sedimentación. Ambos procesos no se ven afectados por la intensidad de mezclado.

Las colisiones por movimiento del fluido se dan entre partículas de todos tamaños y ocurre principalmente en las regiones de tamaño donde no son influenciadas de forma significativa por el movimiento Browniano y la sedimentación diferencial.

## **2.2 Pruebas de laboratorio para criterios de diseño de tanques sedimentadores**

Los sedimentadores se diseñan dependiendo del tipo de partículas que se deseen sedimentar. Se consideran tres tipos de procesos de sedimentación: a) sedimentación discreta, b) sedimentación con floculación y c) sedimentación por zonas.

En la sedimentación discreta las partículas que se depositan no cambian sus características físicas durante el proceso (tamaño, forma, peso específico), por ejemplo arena, arcillas, etc.

En la sedimentación con floculación las partículas cambian de densidad y velocidad de sedimentación debido a aglomeración que las partículas sufren con respecto al tiempo.

En la sedimentación por zonas las partículas forman una especie de manta que sedimenta como una manta total presentando una interfase distinta con la fase líquida. Se puede incluir entre estos a sedimentadores de lodos activados.

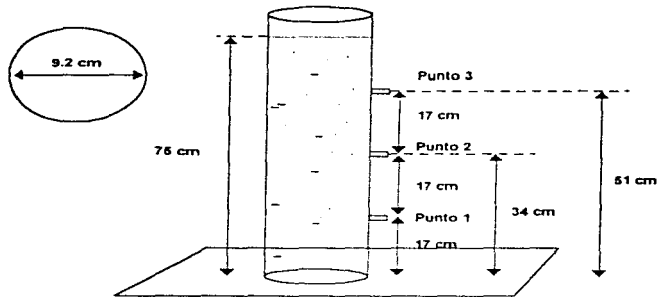
Para nuestro caso parece que el más adecuado es la sedimentación con floculación, pero también debe tomarse en cuenta la sedimentación por zonas si existe un exceso de lodos en nuestro proceso.

### **3.2.1 Criterios de diseño para sedimentación con coagulación**

Los criterios de diseño para sistemas en los que se hace una sedimentación con floculación se establece a través de ensayos de sedimentación en el laboratorio. Estos ensayos se realizan en una columna con cuatro puntos de muestreo. En la Figura 2.4 se muestran las dimensiones de la columna que se utilizó en este estudio.

La concentración de sólidos en suspensión se mantiene uniforme en la columna al principio de los ensayos. Los puntos de muestreo de la columna fueron a las siguientes alturas: punto 1 a 17 cm, punto 2 a 34 cm, punto 3 a 51 cm.

Los datos obtenidos en dichos puntos se utilizan para determinar la velocidad de sedimentación y su relación con el tiempo de retención.



Volumen utilizado de la columna = 4.65 l.

Figura 2.4 Dimensiones de la columna para pruebas de sedimentación

El procedimiento para establecer un diseño de tanques sedimentadores a partir de los datos de laboratorio es el siguiente:

1. Calcular la fracción de sólidos que permanecen en suspensión en cada punto de muestreo

$$x = SS/SS_0 \dots (25)$$

o en por ciento:

$$y = SS/SS_0 \cdot 100 \dots (26)$$

Calcular para cada muestra la fracción de sólidos separados:

$$1 - x$$

o en % :

$$z = 100 - y \dots (27)$$

2. Para lograr una aproximación de los datos experimentales construir un gráfico de % SS separados con respecto al tiempo

3. A partir de la grafica anterior construir el gráfico de sedimentación. Esto se consigue leyendo en la curvas aproximadas las abscisas (t, min) correspondientes a valores de % de SS separados para cada uno de los puntos de muestreo.

4. Calcular el % SS separados y el factor de carga superficial ( $m^3/d m^2$ ). Para poder realizar esta etapa se requiere manejar dos conceptos que son velocidades de sedimentación efectivas y diámetro efectivo de partículas. La velocidad efectiva de sedimentación ( $V_s$ ) se define como la profundidad efectiva (altura de la columna), dividida por el tiempo (tiempo de retención,  $t$ ) requerido para que la partícula recorra esta distancia. Estos dos términos son necesarios debido a la floculación del proceso con lo cual las partículas "crecen" con respecto al tiempo.

$$V_s = H / t \quad (28)$$

A partir de la gráfica anterior para la profundidad de la columna se pueden obtener los valores de  $t$  (min), correspondientes a 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60% de separación, y calcular las velocidades de sedimentación correspondientes (m/h)

5. Calcular el %SS separado y preparar un gráfico de % SS separados en función del tiempo de retención. Lo anterior se obtiene utilizando la ecuación 28, tomando como  $H$  la altura de la columna de sedimentación y construyendo una tabla como la que se muestra en la Tabla 2.5, basada en la gráfica de sedimentación (Figura 2.5) (Tanto la Tabla 2.5 como la Figura 2.5 son solo ejemplos tomados de un libro para facilitar la explicación). En la Tabla 2.5 se toma como ejemplo un tiempo de 25 min que correspondiente al 30% de remoción en la Figura 2.5, pero se puede hacer el mismo procedimiento con cualquier tiempo. Las partículas en esta zona se separan en la proporción  $V_t/\Delta X$ , o en la proporción a la profundidad de sedimentación media ( $h_{media}$ ) con respecto a la profundidad total. Para un intervalo del 10% el %SS es:

$$\%SS = (h_t / H) \cdot 10$$

En general, el total de sólidos separados viene dado por:

$$\%SST = \sum (h_{media} / H) \cdot \Delta X$$

$\Delta X$ =Intervalo;  $h_{media}$  = Profundidad media del intervalo seleccionado y  $H$  = Profundidad total

Con lo anterior se puede obtener un gráfico de %SS en función del tiempo de retención como se observa en la Figura 2.6. Esta se obtuvo de una concentración de sólidos conocida. A partir de la Figura 2.6 se puede conocer el tiempo de sedimentación requerido para remover el % sólidos que sea requerido



Tabla 2.5 Velocidad de sedimentación (H = 1.8 m) (Ramalho, 1991)

Separación (%)	Tiempo (min)	Vel. de sedim. (m/h) $V_s = 1.8/(t/60)$	% de sól. separados $\%SS = (h_t / H) \cdot 10$
5	3.7	29.2	100% para 30% de remoción
10	6.5	16.6	Intervalo > 40%
20	14.5	7.45	Intervalo > 4.4%
30	25	4.32	Intervalo > 3.3%
40	39	2.77	Intervalo > 1.6%
50	56.5	1.91	Total de sólidos separados en 25min
60	77.5	1.39	> 39.3%

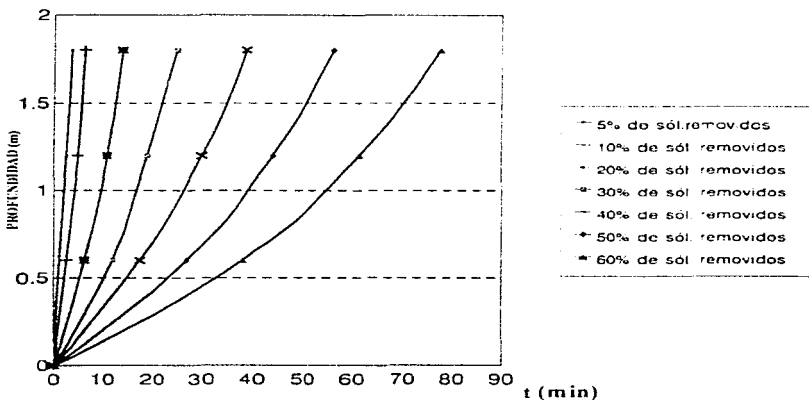
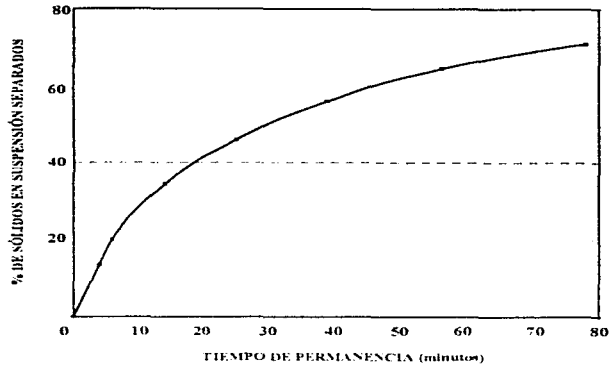


Figura 2.5 Gráfico de sedimentación (Ramalho, 1991)



**Figura 2.6** Separación de sólidos en suspensión (%SS) en función del tiempo de retención

### 2.2.2 Criterios de diseño para sedimentación por zonas

La capa de lodos presenta varias zonas perfectamente diferenciadas, como se muestra en la Figura 2.7. Cada zona se caracteriza por una concentración específica de lodos y por una velocidad de sedimentación determinada

Los lodos comienzan a precipitarse formando una interfase (interfase 1) entre la superficie de la capa de sólidos y el líquido en la parte superior.

A la zona inferior del líquido clarificado se le denomina zona interfacial. La velocidad de sedimentación de estos sólidos es uniforme ( $V_s$ ). Simultáneamente comienza una compactación de sólidos en suspensión en el fondo del cilindro denominada zona de compactación. En esta zona la concentración de sólidos en suspensión es también uniforme y la interfase que bordea esta zona (interfase 2) avanza en el cilindro con una velocidad constante y ascendente ( $V$ ). Entre las dos zonas ya mencionadas existe otra zona denominada de transición, en esta zona la velocidad de sedimentación disminuye debido al incremento de la densidad y viscosidad de la suspensión. Conforme pasa el tiempo las zonas de compactación e interfacial pueden llegar a encontrarse en un punto crítico ( $t_c$ ), y la zona de transición

interfacial pueden llegar a encontrarse en un punto crítico ( $t_c$ ), y la zona de transición desaparece. En este momento los lodos tienen una concentración uniforme  $X_c$ , denominada concentración crítica. Posteriormente comienza la compactación y el lodo se espesa hasta llegar a la concentración final  $X_u$ . La velocidad de sedimentación en el momento  $t_c$  corresponde a un valor  $V_c$ , dado por la pendiente de la tangente a la curva de sedimentación, donde  $V_c < V_s$ . El procedimiento para diseñar el sedimentador es el siguiente:

1. Calcular el área de la superficie mínima que se requiere para la clarificación del lodo
2. Calcular el área de la superficie mínima requerida para conseguir el espesamiento de los lodos y alcanzar las concentraciones deseadas.
3. Considerar la mayor de estas dos áreas para el diseño del sedimentador.

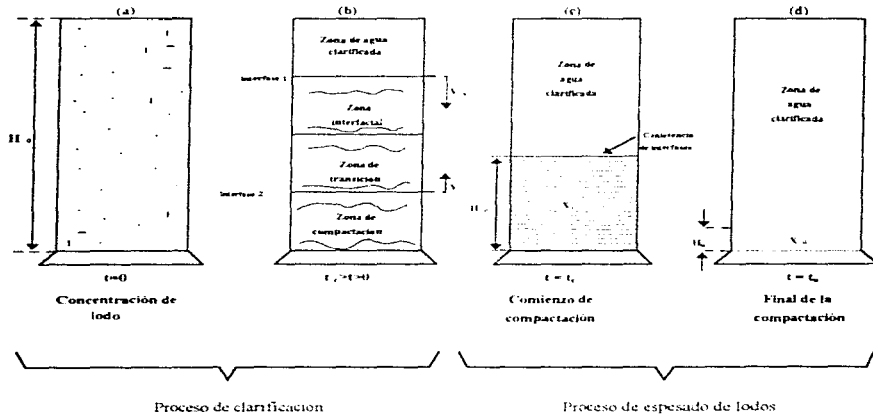


Figura 2.7 Sedimentación por zonas

Para este caso la prueba en el laboratorio se desarrolla en una probeta de vidrio graduada de 1,000 mL (la probeta normalizada tiene aproximadamente 34cm de altura). Se llena con la muestra deseada que debe estar mezclada homogéneamente al inicio ( $t=0$ ). La

altura de la interfase 1 se va registrando en intervalos de tiempo seleccionados. Con estos datos se realizará un gráfico de tiempo vs. altura de interfase. El gráfico a obtener debe ser semejante al de la Figura 2.8. En esta figura se muestra que desde  $t_0$  hasta  $t_1$  la velocidad de sedimentación es constante ( $V_s$ ), esta velocidad esta dada por la pendiente de la tangente que coincide con con la curva de sedimentacion en los intervalos de  $t_0$  a  $t_1$ . Posteriormente la velocidad disminuye de manera notoria. En el valor del tiempo  $t_c$  comienza la compactación y la velocidad ( $V_c$ ) se disminuye hasta llegar prácticamente a cero.

La velocidad de sedimentación por zonas corresponde a la velocidad a la cual las partículas en suspensión se sedimentan antes de alcanzar la concentración crítica  $X_c$ , y viene dada por la pendiente de la tangente  $\overline{AB}$  (ver Figura 2.8)

$$V_s = \overline{OA}/\overline{OB} = H_0/t_c \quad (\text{m/min}) \quad (29)$$

El área mínima requerida para la clarificación ( $A_c$ ) depende de  $V_s$  para la cual las partículas en suspensión se sedimentan antes de de alcanzar la concentración crítica interfacial  $X_c$ . Considerando que el flujo que entra al sedimentador es constante se obtiene:

$$A_c = Q_c/V_s \quad (30)$$

en la cual  $Q_c$  es el caudal ( $\text{m}^3/\text{h}$ ),  $V_s$  es la velocidad de sedimentación por zonas ( $\text{m}/\text{min}$ ) y  $A_c$  el área mínima requerida para la clarificación ( $\text{m}^2$ ). Para obtener el valor de  $Q_c$  se aplica la ecuación:

$$Q_c = Q_0(X_u - X_b) / X_u - X_c \quad (31)$$

Para determinar el área mínima requerida para en espesamiento del lodo esta basado en las siguientes consideraciones

En primer lugar que los ensayos de sedimentación hechos en el laboratorio no corresponden a un funcionamiento en continuo. La capacidad del sedimentador para arrastrar los sólidos en su parte inferior, con una concentración  $X_1$ , por gravedad en un funcionamiento en discontinuo, viene dado por

$$G_H = X_1 V_1 \quad (32)$$

en la cual:  $G_H$  = caudal de sólido ( $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ día}$ ),  $X_1$  = concentración de sólidos en el lodo ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) y  $V_1$  = velocidad de sedimentación en la zona para una concentración  $X_1$  ( $\text{m}/\text{día}$ ).

A partir de la ecuación anterior se puede obtener la curva de flujo discontinuo. Un ejemplo de este tipo de curvas es la que se muestra en la Figura 3.10.

En un sedimentador continuo, los sólidos se transportan hacia la parte inferior, tanto por gravedad como por el movimiento que resulta por la separación de los lodos hacia el fondo. La ecuación de flujo es

$$G_T = G_H + G_U \quad (33)$$

en la cual:  $G_T$  = flujo total de sólidos ( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{día}$ ),  $G_H$  = flujo de sólidos en funcionamiento discontinuo ( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{día}$ ) y  $G_U$  = flujo de sólidos que sale al exterior ( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{día}$ ), donde  $G_U$  se puede escribir como:

$$G_U = X_U V_U \quad (34)$$

donde  $V_U$  es la velocidad del lodo debida a la extracción que se hace en la parte inferior ( $\text{m}/\text{min}$ ), la cual estará controlada por el diseñador ya que los sólidos se extraerán con una bomba. Sustituyendo las ecuaciones 32 y 34 en la ecuación 33 se obtiene.

$$G_T = X_U V_U + X_0 V_0 \quad (35)$$

teniendo que el área mínima para el espesamiento de los dos es

$$A_T = Q_0 X_0 / G_T = (\text{m}^2) \quad (36)$$

donde  $Q_0$  = caudal del influente y  $X_0$  = concentración de sólidos en el influente

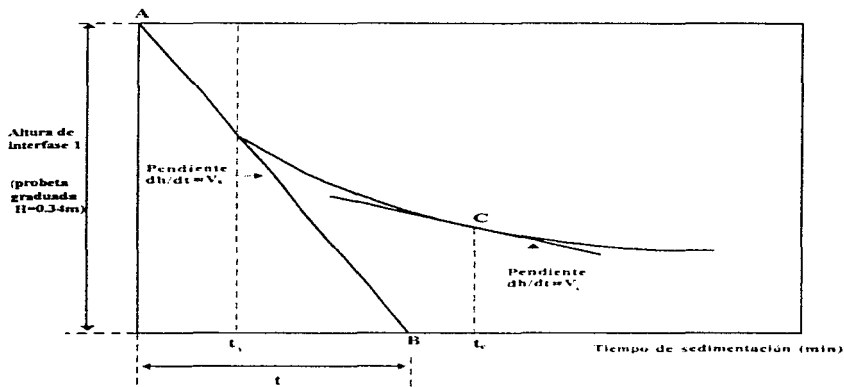
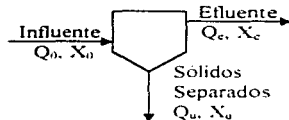


Figura 2.8 Diagrama tiempo vs. altura de sedimentación (Ramalho, 1991)



$X_0$  = Concentración de sólidos alimentados (mg/L)  
 $Q_0$  = Flujo de alimentación  
 $X_u$  = Concentración de sólidos separados (mg/L)  
 $Q_u$  = Flujo de sólidos ( $m^3$ /día)  
 $X_e$  = Concentración de sólidos a la salida del tanque (mg/L)  
 $Q_e$  = Flujo de salida del tanque ( $m^3$ /día)

Figura 2.9 Diagrama de entradas y salidas de un sedimentador

Para determinar el valor de  $G_R$  se realiza un método gráfico con la metodología siguiente:

Desarrollar el diagrama flujo de sólidos vs concentración de sólidos, que debe ser similar al de la Figura 2.10. Considerar el punto de la tangencia T, correspondiente a la abscisa  $X_i$ . La ordenada del punto de tangencia (distancia OA) es igual a  $G_R$ . Si se traza una línea recta que una el origen del diagrama con el punto de tangencia T, la pendiente de la misma es el valor de  $V_i$ , puesto que

$$OA = 0X_i \text{ tga.} \quad G_R = X_i \text{ tga.} \quad (37)$$

y teniendo en cuenta que:  $G_R = X_i V_i \dots (38)$

por lo cual, pendiente = tga =  $V_i$

2. De la Figura 2.10 se puede deducir:

$$OB = 0X_i \text{ tg } b \dots (39)$$

considerando ahora la velocidad de salida de lodos  $V_C$ :

$$V_C = Q_U X_U / A_i X_U \dots (40)$$

Considerando el balance de materia para sólidos en sedimentación:

$$Q_0 X_0 = M = Q_U X_U + Q_e X_e \dots (41)$$

teniendo en cuenta que para un sedimentador bien diseñado el valor de  $Q_e X_e$  debe ser despreciable

$$Q_0 X_0 \approx M = Q_U X_U \dots (42)$$

con lo cual

$$V_C = Q_0 X_0 / A_i X_U = M / A_i X_U \dots (43)$$

siendo que  
se obtiene

$$M = A_t G_T \dots (44)$$

$$G_T = X_T V_U \dots (45)$$

Comparando las ecuaciones se puede deducir que la pendiente de la línea  $BX_U$  de la Figura 2.10 es igual a la velocidad de salida de lodos  $V_U$ , y que la intersección en el punto B da un valor igual al flujo total límite  $G_T$ . Teniendo en cuenta que  $G_T = G_H + G_U$  se deduce que la distancia vertical entre AB en la Figura 2.10 debe ser igual al valor  $G_U$  del caudal o flujo de los sólidos extraídos

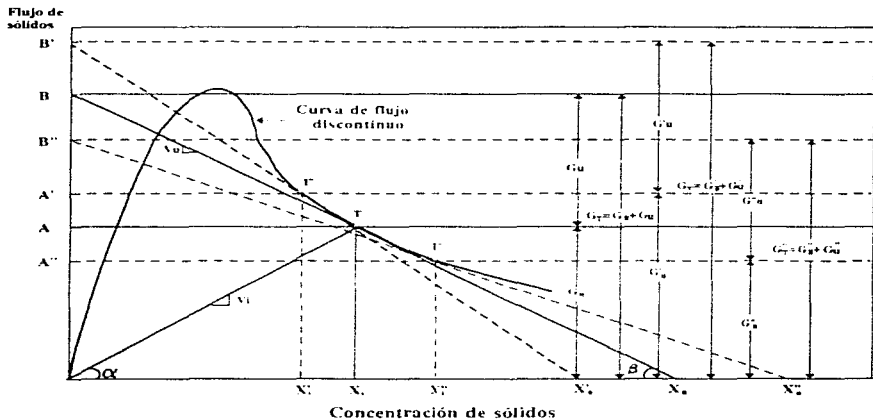


Figura 2.10 Curva de flujo discontinuo (Ramalho, 1991)

### 2.3 Material húmico

Los materiales húmicos comenzaron a ser estudiados a finales del siglo XVIII (Achard) y principios del siglo XIX (Saussure), encontrando que sustancias orgánicas coloridas pueden ser extraídas de sólidos y sedimentos por soluciones alcalinas.

En este siglo se ha reportado que la coloración de aguas naturales y algunas aguas residuales producidas en procesos con mucha materia orgánica, por ejemplo, de obtención de azúcar y bebidas alcohólicas por fermentación, entre otros, se atribuye en buena parte a sustancias denominadas materia húmica. Se reporta que este material húmico (Hall y Packham, 1965, Narkis y Rebhun, 1975, 1977, Edwards y Amirtharajah, 1985) son sustancias parcialmente, tanto aromáticas como alifáticas, polimerizadas aleatoriamente, de alto peso molecular con características polianiónicas en soluciones neutras o alcalinas, amorfas, ácidas, parcialmente hidrofílicas e hidrofóbico y complejas químicamente Depmsey *et al.*, (1984), reportan que la aparente solubilidad del material húmico puede controlarse mediante la adición de ácidos, bases u otros iones y por contacto con una superficie adsorbente

Normalmente las sustancias húmicas se dividen en tres grupos:

- a) Ácido húmico. Soluble en alcali pero insoluble en ácido.
- b) Ácido fúlvico. Soluble en ácido y en alcali
- c) Huminas. Insoluble tanto en ácido como en alcali

Estas fracciones son similares estructuralmente pero varían en peso molecular y contenido de grupos funcionales. Narkis y Rebhun (1977), demostraron que en la degradación de estas sustancias sus moléculas contienen como principales constituyentes grupos funcionales alcohol-OH, fenol-OH, carboxilo, metoxilo y quinoidico

Las sustancias húmicas pueden ser removidas de una solución por medio de dos mecanismos:

- a) Precipitación por especies iónicas y
- b) Adsorción en sólidos orgánicos o inorgánicos.

Es muy común que se utilice, para soluciones poco coloridas, la filtración directa (adsorción) dando muy buenos resultados, pero en soluciones con alta concentración de color se necesita la precipitación por especies iónicas, aunque algunos investigadores (Cookson, 1987) han demostrado que el material húmico puede ser precipitado utilizando únicamente polielectrolitos.



La coloración que generan estos residuos orgánicos en cuerpos de agua presentan tonalidades entre amarillo y café oscuro y su origen no es del todo conocido, aunque ciertamente involucra la degradación microbiana del material orgánico que conforma las plantas, por ejemplo, lignina, celulosa y polipéptidos. Morel y Hering (1993) propusieron una probable composición elemental del material húmico, que es la siguiente:

C = 45 a 55%

H = 4 a 5%

O = 35 a 40%

N = 1 a 2%

S y P < 1%

Se han propuesto diferentes tipos de estructuras para representar a las substancias húmicas que están presentes en aguas residuales. Entre estas se pueden citar las que se muestran en la Figura 2.4. Estas estructuras se creía que estaban constituidas principalmente por compuestos aromáticos, pero más recientemente se han encontrado evidencia que limita esta teoría. Morel y Hering (1993), proponen que quizá solo de un 20 a un 40% de los carbonos en el material húmico de origen acuático son aromáticos. Realmente este cambio en la forma de visualizar estas sustancias es reflejado por las estructuras sugeridas en la Figura 2.11.

### 2.3.1 Reacciones de sales metálicas con material húmico

Dempsey *et al.*, (1984), han reportado que los sitios hidrofílicos ácidos en la molécula son los que suelen reaccionar con cationes tales como trazas metálicas y las especies hidrolizadas de aluminio, y sitios hidrofóbicos en las moléculas pueden ser responsables de la asociación entre substancias húmicas y ciertas substancias orgánicas no iónicas.

Los mecanismos que son responsables de la remoción de substancias húmicas cuando se emplean sales de aluminio o hierro como coagulantes no se conocen con certeza, pero Dempsey *et al.*, (1984), indican que se puede incluir la precipitación directa de substancias húmicas con especies de aluminio disueltas, adsorción de substancias húmicas en hidróxido de aluminio sólido o por combinación de ambos, otros investigadores reportan que el valor de pH óptimo para remover substancias húmicas con estas sales está entre 5 y 6.

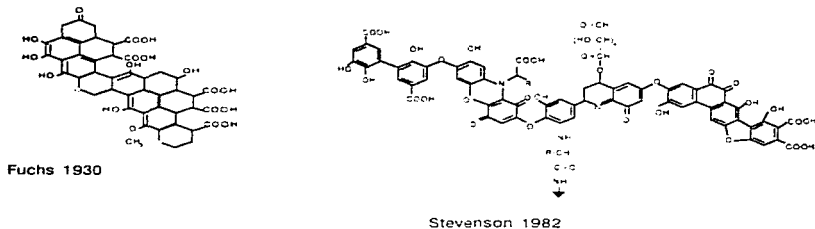


Figura 2 11. Estructuras químicas propuestas para las sustancias húmicas

El proceso de coagulación en presencia de material orgánico ha mostrado que los ácidos húmicos y fúlvicos estabilizan suspensiones minerales y causan cambios en el proceso de floculación.

Cuando un agente floculante catiónico se añade a un mineral o una suspensión compleja organo-mineral dispersada en solución que contiene fulvatos o humatos, coloides y la materia orgánica compiten para reaccionar con el compuesto. Los ácidos orgánicos reaccionan primero y solo después de completar la reacción del agente coagulante con la materia orgánica, se da la floculación de la suspensión.

Se puede observar que al incrementarse la concentración de ácidos fúlvicos y húmicos también debe aumentarse la dosis del agente coagulante a aplicar y también depende de la cantidad de grupos funcionales que tenga el material húmico para que se favorezca la floculación.

La siguiente sinopsis es propuesta para la adición simultánea de sales de aluminio y bases a un agua que contenga ácidos húmicos y fúlvicos

- La formación de monómeros de aluminio se da más rápidamente que cualquier otra reacción.
- La formación de (1) complejos entre ácidos fúlvicos y monómeros de aluminio, (2) ciertos polímeros de aluminio y (3) sólidos de aluminio son reacciones competitivas.

- A valores de pH's altos, la hidrólisis es mayor.

## 2.4 Panorama general de la industria del tequila

En el estado de Jalisco se encuentran localizadas 35 empresas destiladoras, que producen anualmente 70 millones de litros de tequila, que únicamente se puede elaborar con *agave tequilana azul weber*, planta que solo crece en las regiones de Tequila y Los Altos, Jalisco. En los últimos años la producción de esta bebida ha aumentado de manera considerable, como lo muestra la Figura 2.5, sobre todo en sus exportaciones

Se producen diferentes tipos de tequila blanco, abocado, añejo, reposado, entre otros, dependiendo del tipo de proceso y el reposo en barricas, el producto difiere también por la calidad y el origen del agave, así como del proceso de producción usado. La composición del agave varía según la región de cultivo, variedad de planta y etapa de maduración, Cedeño (1995) reporta como promedio una base húmeda del 27% de azúcares reductores (p/p), pH 5.2 y un rendimiento de 0.572 mL jugo/g de agave. Tarda alrededor de 10 años en madurar y justo antes de su floración esta lista para su cosecha.

Otro parámetro muy importante lo constituyen otras fuentes de azúcares, ya que la legislación permite la adición de hasta el 49% de otros edulcorantes, entre los que se usan principalmente azúcar de caña, piloncillo y mezclas de caña y jarabes de maíz hidrolizados con enzimas o ácidos

### 2.4.1 Proceso de elaboración del tequila

Cuando el agave se encuentra listo en el terreno de cultivo se somete al corte de las hojas, operación conocida como "jima", quedando las piñas o cabezas que pesan entre 20 y 90 kg, con un valor promedio de 40 kg. Las piñas son transportadas a la planta procesadora donde son cortadas con sierra eléctrica para homogeneizar tamaño y tener el mismo grado de cocción, que se lleva a cabo en hornos o autoclaves, donde se realiza el cocimiento con vapor a una presión de 1.2 kg/cm<sup>3</sup>, durante aproximadamente 4 hrs, y después se dejan en reposo hasta completar 18 hrs a una temperatura de 105 °C, para favorecer la hidrólisis de sacáridos, principalmente inulina, en azúcares libres como fructosa, también se efectúan reacciones de caramelización, lo que también influye en el aroma y sabor del tequila.

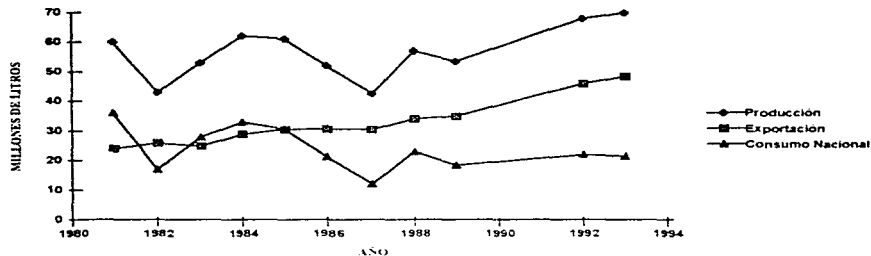


Figura 2.12. Producción de tequila en el estado de Jalisco (Fuente: Cámara Reg. Ind. Tequilera, 1994)

El agave cocido se pasa a través de una desgarradora, para disminuir su tamaño y después transportarlo a los molinos donde se extrae el jugo, quedando la fibra residual (bagazo). El jugo de mezcla o mosto se transfiere a las tinajas de fermentación con una concentración de azúcares inicial de 4 a 10% y un pH de 4.5; si se adicionan otros endulcorantes, primero se disuelve y adiciona hasta alcanzar 8 a 16% de azúcares reductores. En esta etapa se adiciona el inóculo de levadura, preparado a partir de una cepa pura de *Saccharomyces cerevisiae* previamente propagado en el mosto de agave; aunque algunas compañías no inoculan el microorganismo específico y dejan que ocurra la fermentación natural, con los riesgos asociados que esto implica.

Por otro lado, para completar deficiencias nutrimentales del mosto, tanto en la propagación como en la fermentación, se adiciona urea, sulfato de amonio, fosfato o sulfato de magnesio como fuentes de P, N y Mg. Con las condiciones nutricias y ambientales adecuadas, la fermentación dura de 48 a 72 horas, donde las levaduras van a transformar los azúcares en etanol. Al finalizar esta etapa la concentración de azúcares residuales, utilizando una buena cepa, debe disminuir de 11 a 0.4%, el pH de 4.5 a 3.9 y la concentración de etanol queda entre 4 y 9% (v/v) según la concentración inicial de azúcares en el mosto (Cedeño, 1995).

Una vez terminada la reacción de fermentación, el mosto agotado es pasado a columnas de destilación, donde se lleva a cabo la separación y concentración del etanol, así como otros productos secundarios; el mosto agotado contiene partículas sólidas de agave que consisten

Una vez terminada la reacción de fermentación, el mosto agotado es pasado a columnas de destilación, donde se lleva a cabo la separación y concentración del etanol, así como otros productos secundarios, el mosto agotado contiene partículas sólidas de agave que consisten principalmente en celulosa, pectina, células de levadura, proteínas, minerales y algunos ácidos orgánicos. La destilación se lleva a cabo en dos etapas, primero se realiza el "destrozamiento" o primera destilación, donde se obtiene la fracción denominada "ordinario" con una concentración de etanol de 30 °G L. (20 a 30% en volumen). El "ordinario" se carga a las columnas de rectificación de donde se obtiene el tequila, con una graduación alcohólica del 55% en volumen. En la destilación se separan las fracciones iniciales, denominadas cabezas, y finales o colas.

La descomposición de las fracciones, colas y cabezas, separadas en la destilación depende de muchos factores, como tipo de levadura, composición de nutrientes en el mosto, tiempo de fermentación, técnica de destilación, etc. En general, las cabezas son ricas en compuestos de bajo punto de ebullición como acetaldéhid, metanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol y 2-metilpropanol. Las colas tienen compuestos de elevado punto de ebullición como alcohol isoamílico, alcohol amílico, 2-furaldehído, ácido acético y etil-lactato.

Después de la rectificación, el tequila todavía pasa al almacén donde reposa de 2 a 12 meses en diferentes tipos de barricas, dependiendo del producto final que se desee obtener. Una vez listo, puede ser liberado por las autoridades competentes y pasar al área de dilución, donde se ajusta con agua destilada a una graduación final de 38% de alcohol en volumen (Cám. Reg. Ind. Teq., 1994; Cedeño, 1995). En la Figura 2-13 se muestra un diagrama del proceso.

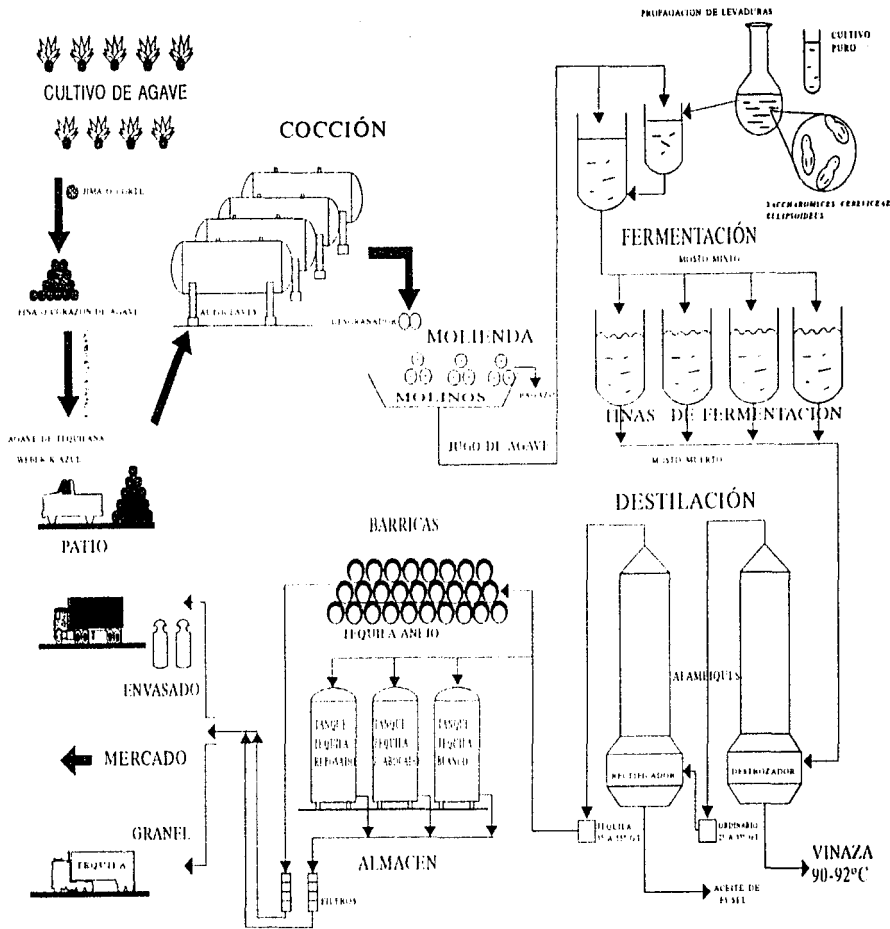


Figura 2.13 Diagrama de proceso para la obtención del tequila

## CAPÍTULO III

### Metodología

#### 3.1 Lugar de muestreo del agua residual (vinaza)

El agua residual de estudio fue proporcionada por la empresa "Tequila Centinela", la cual se encuentra ubicada en la región de los Altos en Arandas, Jalisco. Este tipo de vinaza se genera de la producción de tequila 100% de agave.

#### 3.2 Caracterización de la vinaza

A la vinaza cruda y efluente del sistema anaerobio se les realizó una caracterización para conocer los siguientes parámetros:

- Demanda Química de Oxígeno (DQO) soluble y total
- pH
- Sólidos totales y suspendidos en sus fracciones de volátiles y fijos
- Metales pesados

Las determinaciones de estos parámetros se realizaron conforme lo marca el "Standard Methods" (APHA, 1987). Se efectuó la digestión de las muestras para el análisis de metales pesados en un equipo de microondas marca CEM modelo 200, de acuerdo a la siguiente metodología:

- Digestión de la vinaza conforme a los siguientes pasos: 1) A 5 mL de la vinaza se le añaden 2 mL de ácido clorhídrico y 3 mL de ácido nítrico, 2) Se coloca dentro del equipo y se lleva a las siguientes condiciones: presión de 90 psi durante 35 minutos, 3) Posteriormente se afora a 50 mL la muestra ya digerida.
- Se mide la cantidad de metales mediante un espectrofotómetro de flama (marca Perkin Elmer), de acuerdo a sus instrucciones de uso.

El agua residual (vinaza) tratada en el proceso de floculación es el efluente que descarga un reactor anaerobio tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor o reactor de lecho de lodos de flujo ascendente), como parte inicial del tren de tratamiento y

que es motivo de otro trabajo (Alvarez et al., 1995). Este sistema anaerobio se muestra en la Figura 3.1.

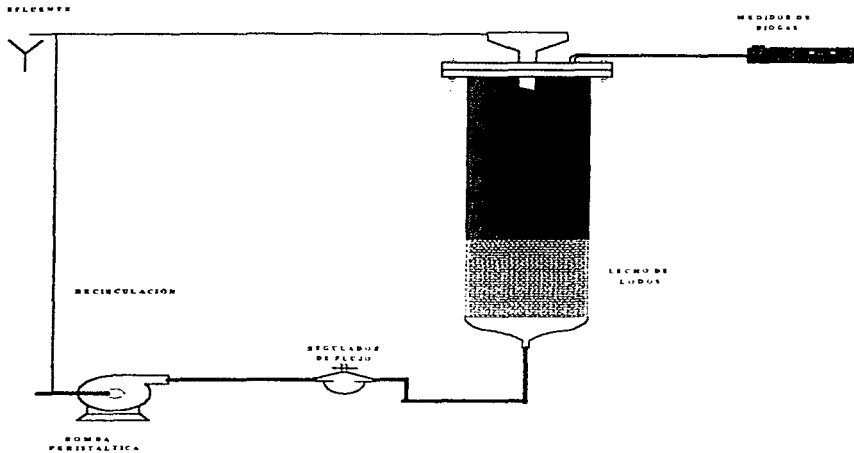


Figura 3.1 Diagrama del reactor anaerobio tipo UASB utilizado en el laboratorio

### 3.3 Pruebas de coagulación

#### 3.3.1 Prueba de jarras

Las pruebas de coagulación se realizaron con la técnica denominada "prueba de jarras". Para realizar esta prueba se utiliza un agitador de seis placas marca Phipps & Bird (EUA). Se ha reportado (Herbert *et al.*, 1981) que la "Prueba de Jarras" se emplea para lograr determinar los siguientes parámetros y/o criterios de diseño:

1. La fuerza de floculo.
2. La dosis de coagulante óptima
3. El valor de pH más adecuado.



4. La intensidad de mezclado óptima
5. Evaluación de duración del mezclado rápido y su intensidad
6. Evaluación de dosis óptima de reactivo-ayuda de la coagulación
7. Las secuencias de la dosis de coagulante y reactivo ayuda de la coagulación
8. Conocer el tipo de agente coagulante más efectivo para cada aplicación.

El uso de esta prueba puede no limitarse solo a los usos anteriores. En particular, para este estudio la "prueba de jarras" nos sirvió para determinar el valor de pH y la dosis más adecuada para cada reactivo probado, así como para establecer cuál de los agentes coagulantes es el más efectivo.

Las condiciones que se fijaron para realizar la coagulación-floculación en el "equipo de jarras" fue el siguiente: 1 minuto de agitación rápida a 120 rpm, 10 minutos de agitación lenta a 20 rpm y, como tiempo de reposo para la sedimentación de partículas, antes de tomar muestras, 10 minutos.

Los parámetros que se determinaron antes y después de la "prueba de jarras" fueron:

- pH
- DQO soluble y total
- Conductividad
- Determinación de color

La conductividad fue medida por medio de un conductímetro marca Conductronic PC-18 (EUA), y el color con un equipo comparador denominado "Aqua-Test" y para lograr medir con este equipo se realizó siempre una dilución con agua destilada de 1mL de muestra en 100 mL totales.

### **3.3.2 Agentes coagulantes y oxidantes utilizados**

Los reactivos utilizados en las pruebas de coagulación-floculación y oxidación fueron los siguientes:

1.  $\text{KMnO}_4$
2.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

3.  $\text{FeCl}_3$

4.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

5.  $\text{AlCl}_3$

6.  $\text{H}_2\text{O}_2$

7. Agente coagulante comercial marca "COLFLOC"

Las sales empleadas fueron de grado analítico y el compuesto coagulante COLFLOC se donó por la empresa Ciba Geigy para conocer su efectividad.

### **3.3.3 Valor de pH y dosis de reactivos**

Primeramente se buscó encontrar el pH adecuado, para lo cual se mantuvo una concentración constante de cada uno de los reactivos y se varió el pH de manera que fuera posible observar con cuál se presentaba la mayor remoción de color y DQO. Asimismo, una vez determinado el valor de pH adecuado, este se mantuvo constante y se varió la dosis de agente coagulante u oxidante hasta encontrar cuál era el valor óptimo.

### **3.3.4 Mezclas de compuestos coagulantes**

Una vez que se realizó el análisis para elegir el o los mejores agente coagulantes u oxidantes, se efectuaron algunas pruebas haciendo mezclas de los reactivos que tuvieron mejor efectividad en la remoción de la DQO y el color. Las dosis de cada uno de los reactivos se harán en base a los resultados obtenidos en las pruebas de coagulación individual, buscando que se mejore la eficiencia de remoción en comparación con la obtenida individualmente.

### **3.3.5 Análisis económico**

Una vez concluidas las pruebas de coagulación-floculación y elegidos los reactivos y/o agente coagulantes comerciales que dieron mejores resultados, se realizará un análisis económico para elegir cual de ellos el más viable para utilizarse en el tratamiento de estas vinazas.

Este análisis consistirá en pedir cotizaciones de cada uno de los reactivos y/o coagulantes comerciales y dependiendo de su costo y las dosis que se debe añadir del mismo se propondrá el más adecuado.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Caracterización de la vinaza

Lo primero que se realizó en lo concerniente a la parte experimental fue la caracterización de la vinaza, tanto cruda como tratada mediante un reactor anaerobio tipo UASB. Los parámetros que se determinaron fueron: Demanda química de oxígeno (soluble y total), sólidos totales y suspendidos (totales, volátiles y fijos), pH y metales (Na, Mg, K, Ca, Cu, Zn y Fe). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1 para la vinaza sin tratamiento ("cruda") y el efluente del reactor anaerobio.

Tabla 4.1 Caracterización de la vinaza cruda y tratada

Parámetros	Vinaza Cruda	Vinaza Tratada
DQO total (g/L)	60.3	11.7
DQO soluble (g/L)	56.4	10.23
Sólidos totales (g/L)	37.7	12.5
STV (g/L)	27.1	6.07
STF (g/L)	10.6	6.46
SST (g/L)	2.98	2.61
SSV (g/L)	2.8	2.01
SSF (g/L)	0.19	0.59
pH	3.7	7.7
Na (ppm)	805	384
Mg (ppm)	291	244.7
K (ppm)	435.8	360.6
Ca (ppm)	495.9	213.4
Ni (ppm)	N.D.	N.D.
Co (ppm)	N.D.	N.D.
Fe (ppm)	36.57	12.63
Color (unidades Pt/Co)	20,000	17,000

N.D.: no detectable.

De estos resultados resaltan la elevada concentración de materia orgánica expresada como DQO y la coloración, que a simple vista muestra una tonalidad café oscuro. Se puede observar que el proceso biológico logra disminuir considerablemente la cantidad de

materia orgánica presente en la vinaza, pero la coloración prácticamente no disminuye, como se observa en la Tabla 4.1.

#### 4.2 Pruebas con agentes coagulantes y oxidantes

Estas pruebas se realizaron tanto para vinaza cruda como para efluente del reactor anaerobio, los cuales se discutiran de manera separada

##### 4.2.1 Agentes coagulantes y oxidantes con vinaza cruda

Las primeras pruebas de esta investigación se realizaron con muestras de vinaza cruda. En éstas los resultados fueron poco alentadores, puesto que los porcentajes de remoción alcanzadas, para la DQO y color, con todos los agentes coagulantes y oxidantes utilizados fueron bastante bajos

Para el caso en que se utilizo  $Al_2(SO_4)_3$ , los porcentajes de remoción se encuentran reportados en la Tabla 4.2. En esta prueba solo se buscó el pH mas adecuado para remover el color y la materia organica y, debido a los bajos porcentajes de remocion y la adición de elevadas concentraciones del agente coagulante, se decidio no continuar con mas pruebas, aunque a valores de pH 7 se observaron mejores eficiencias. Esto era de esperarse debido a la alta cantidad de materia organica presente en la vinaza que requiere de elevadas dosis de agente coagulante para obtener buenas eficiencias de remoción (Prabhakara et al., 1990).

Tabla 4.2 Porcentajes de remoción de DQO soluble y total y color para vinaza cruda con  $Al_2(SO_4)_3$

Dosis (g/L)	pH	% de remocion DQOsol	% de remocion DQOtot	% de remocion de color
6.66	3.6	0	2.3	0
6.66	3.7	0	0	0
6.66	5	0	0	20
6.66	6	0	0	20
6.66	7	6	12.5	33.3

El reactivo con el que se realizaron un mayor número de pruebas fue el  $\text{KMnO}_4$ , ya que presentaba mejores porcentajes de remoción, los cuales se muestran en la Tabla 4.3. En estos resultados se observa que la remoción de color y DQO tienen una relación directa con la concentración del agente oxidante aplicado y no con el pH, aun así se aprecia cierta mejoría conforme se aumentó el valor de pH. En estas pruebas el  $\text{KMnO}_4$  se añadió en forma de cristales

Tabla 4.3 Porcentajes de remoción de DQO soluble y total y de color de vinaza cruda con  $\text{KMnO}_4$

Dosis (g/L)	pH	% de remoción DQO <sub>sol</sub>	% de remoción DQO <sub>tot</sub>	% de remoción de Color
1.66	3.6	0	0	45
6.66	3.7	9.5	11.6	60
6.66	3.7	7.7	25.6	72.5
6.66	5	12.9	19.97	78
6.66	7	18.6	15.6	66.6
20	3.7	22.6	21	93
23.2	3.7	22.6	23.6	94
26.4	3.7	25.3	26.3	95.2
29.7	3.7	32	23.6	95.2
33.3	3.7	34.6	32.9	95.6

También se realizaron pruebas con  $\text{FeCl}_3$ , teniendo en la mayoría de los casos remociones nulas de DQO, y con respecto al color aumentaba su valor hasta en más de un 100% del valor inicial, como se observa en la Tabla 4.4

Tabla 4.4 Porcentajes de remoción de DQO soluble y total y color para vinaza cruda con  $\text{FeCl}_3$

Dosis (g/L)	pH	% de remoción DQO <sub>sol</sub>	% de remoción DQO <sub>tot</sub>	% de remoción de Color
1.66	3.6	0	0	-35
6.66	3.6	0	0	-100
6.66	3.7	0	0	-110
6.66	5	2.6	7.5	-60
6.66	6	7.1	0	-80
6.66	7	0	15.6	-33

Estos resultados no concuerdan con los obtenidos por Prabhakara et al. (1990), que reportaron buenos resultados tanto con este reactivo como con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  en la remoción de DQO y color en vinaza cruda del proceso de destilación de jugo de caña para la obtención de alcohol.

Se realizaron pruebas con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , teniendo resultados poco alentadores, ya que al igual que con el  $\text{FeCl}_3$ , los valores de remoción de DQO fueron nulos en la mayoría de las pruebas y la coloración aumento en forma considerable, como se puede ver en la Tabla 4.5

Tabla 4.5 Porcentajes de remoción de DQO soluble y total y color para vinaza cruda con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Dosis (g/L)	pH	% de remoción DQOsol	% de remoción DQOtot	% de remoción de Color
1.66	3.6	0	0	-25
6.66	3.7	0	0	-50
6.66	3.7	0	11.4	-25
6.66	5	2.6	0	-20
6.66	6	7.1	0	-60
6.66	7	0	0	-60

En lo que se refiere a las pruebas realizadas con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , éstas mostraron eficiencias de remoción de color y DQO bajas, mejorando un poco a pH 7, pero las remociones eran aún mínimas. Lo anterior se observa en la Tabla 4.6. Debido a este comportamiento y al empleo de concentraciones mayores no se siguió con las pruebas puesto que el consumo de reactivos es excesivo y no representa una alternativa apropiada para el tratamiento.

Tabla 4.6 Porcentajes de remoción de DQO soluble y total y color para vinaza cruda con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Dosis (g/L)	pH	% de remoción DQOsol	% de remoción DQOtot	% de remoción de color
6.6	3.7	2.6	7.68	0
6.6	5	2.5	5.7	20
6.6	6	5.5	6.6	20
6.6	7	12.1	18.7	33.3

#### 4.2.2 Compuestos coagulantes y oxidantes con vinaza tratada

Para la vinaza tratada por el proceso biológico se utilizaron los reactivos mencionados en la prueba anterior, además del coagulante comercial COLFLOC y el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). A pesar de que las remociones obtenidas para este tipo de efluente son buenas, sobre todo en la remoción de color, ninguno de los reactivos empleados disminuyen el valor de la DQO lo suficiente para lograr cumplir con lo que estipula la legislación. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los agentes coagulantes y oxidantes probados.

En la Figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos con el  $Al_2(SO_4)_3$  variando el pH y manteniendo constante la concentración del mismo. Se observa que la mejor eficiencia de remoción de color y DQO soluble y total se da a pH 6, donde alcanza el punto máximo y, posterior a este, la eficiencia va disminuyendo. La vinaza sale del reactor biológico con un valor de pH entre 8 y 8.3. Para lograr reducir dicho valor, se añadió un volumen de 5 mL del ácido clorhídrico concentrado grado analítico por cada litro de vinaza para mantener un pH de 6. La concentración del agente coagulante empleada para estas pruebas fue de 3.3 g/L. El valor de pH encontrado es similar al que se ha reportado en la literatura por otros investigadores, por ejemplo Prabhakara et al. (1990), reporta que la mejor remoción con  $Al_2(SO_4)_3$  fue entre pH 5 y 5.5, Dempsey et al. (1984), reporta que el pH más adecuado es entre 5 y 6 para varios tipos de aguas naturales que contienen ácidos húmicos. Además, menciona que valores de pH entre 5 y 6 predominan las reacciones dependientes de la dosis de aluminio aplicado. A concentraciones bajas del agente coagulante, el material húmico es precipitado por especies poliméricas de la hidrólisis de aluminio y a dosis altas la remoción ocurre por la adsorción o una complejación aluminio-ácido húmico precipitándose como  $Al(OH)_3$ .

En la Figura 4.2 se muestra el comportamiento que presenta la remoción de color y DQO conforme se aumenta la concentración de  $Al_2(SO_4)_3$ , teniéndose que la concentración



más adecuada está entre 2.5 y 3.3 g/L, alcanzado hasta una remoción del 70% en color, pero solo removió el 30% del valor de la DQO total y un 37% de la DQO soluble. Las dosis empleadas son muy altas, pero esto es debido a la alta cantidad de materia orgánica que tiene la vinaza. Se ha reportado que la dosis de agente coagulante a aplicar es dependiente de la concentración de material húmico que contenga el agua. Lo anterior lo resalta Dempsey et al. (1984), mencionando que podría existir cierta estequiometría entre la dosis de agente coagulante y la concentración de material húmico en el agua, Narkis y Rebhun (1977), también indican que puede existir cierta estequiometría en el efecto de la concentración de material húmico sobre el aumento de la dosis de  $Al_2(SO_4)_3$ . Prabhakara et al., (1990), trabajó con aguas con alta concentración de material orgánico y reporta dosis óptimas de  $Al_2(SO_4)_3$  muy altas (alrededor de 4 a 5 g/L) trabajando con efluentes de un reactor anaerobio que trata vinazas de la destilación del jugo de caña para obtención de alcohol.

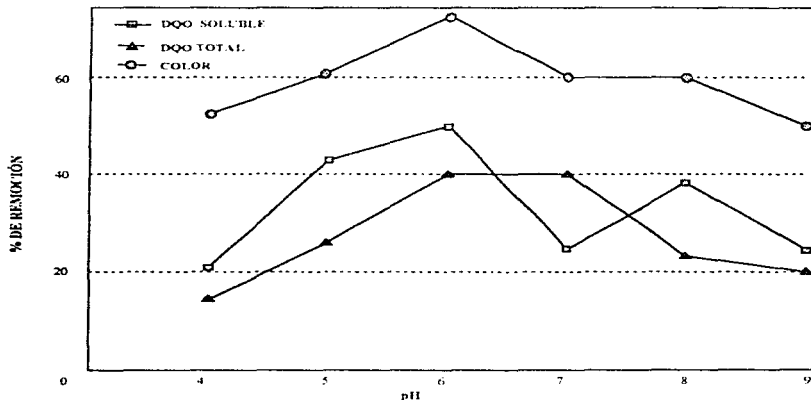


Figura 4.1 Porcentajes de remoción de la DQO y color a diferentes valores de pH, manteniendo la concentración de  $Al_2(SO_4)_3$  constante

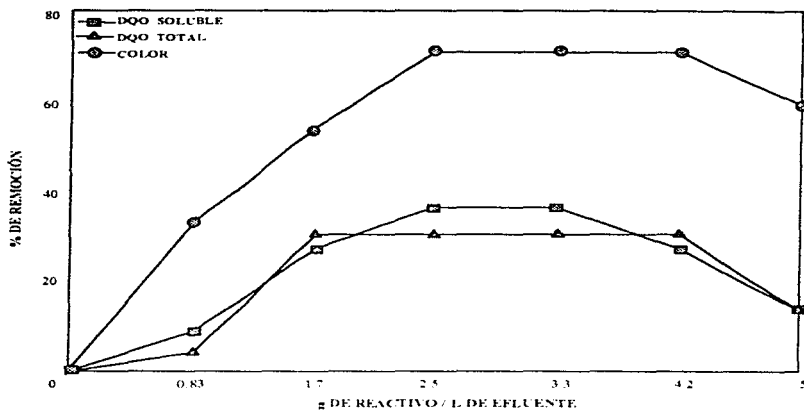


Figura 4.2 Porcentajes de remoción de la DQO y color a diferentes concentraciones de  $Al_2(SO_4)_3$ , manteniendo el pH constante

La Figura 4.3 muestra el comportamiento del  $FeCl_3$  al variar el pH, en la que se observa una conducta similar a la que mostró el  $Al_2(SO_4)_3$  e indicando que el valor más adecuado es el de 6. Para este agente coagulante la concentración que se utilizó para todos los valores de pH fue de 1.66 g/L de vinaza. Este valor de pH encontrado no concuerda con el que se ha reportado por otros autores. Prabhakara et al., (1990), reporta su valor de pH óptimo entre 4 y 5, Hall y Packham, (1965), indican que sus mejores resultados fueron en valores de pH de 3 a 5. A pesar de lo anterior, el valor pH adecuado para el agua residual puede cambiar dependiendo de las características de las mismas, por lo cual, los valores reportados por otros investigadores no necesariamente deben cumplirse, a pesar de que pueden ser una buena guía para plantear las condiciones al inicio de la investigación. En la Figura 4.4 se muestra el comportamiento del  $FeCl_3$  a pH de 6 y cambiando la concentración del mismo, lográndose una mejor remoción a la concentración de 1.66 g/L.

En este punto se removió el color en un 60%, la DQO soluble en un 50% y la DQO total en 53%. Esta concentración, a pesar de ser menor que la del  $Al_2(SO_4)_3$  continua siendo bastante alta.

El comportamiento del agente coagulante comercial (COLFLOC) variando el pH se muestra en la Figura 4.5. Para este caso, el valor de pH más favorable fue el valor de 7, donde se pueden observar las mejores remociones, tanto de DQO como de color, alcanzando una remoción hasta de un 70% en color y un 25% tanto en DQO soluble como total. La Figura 4.6 muestra el comportamiento del COLFLOC al pH de 7 y, cambiando su concentración, este coagulante comercial tiene muy buenos resultado en la remoción de color, cerca de un 80%, pero su remoción tanto de DQO soluble como total es muy baja dando valores menores del 30% y del 20% respectivamente. Por lo anterior no es el más adecuado para realizar el tratamiento a el efluente del reactor anaerobio, pero quizá podría servir como ayuda a otros coagulantes para lograr mejores remociones debido a su facilidad de remover el color

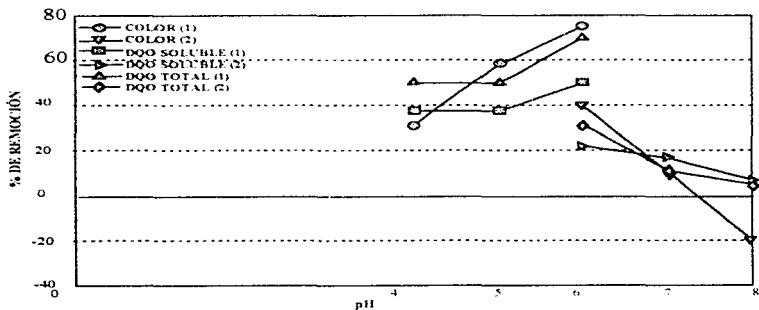


Figura 4.3 Porcentajes de remoción de la DQO y color a diferentes valores de pH, manteniendo la concentración de  $FeCl_3$  constante

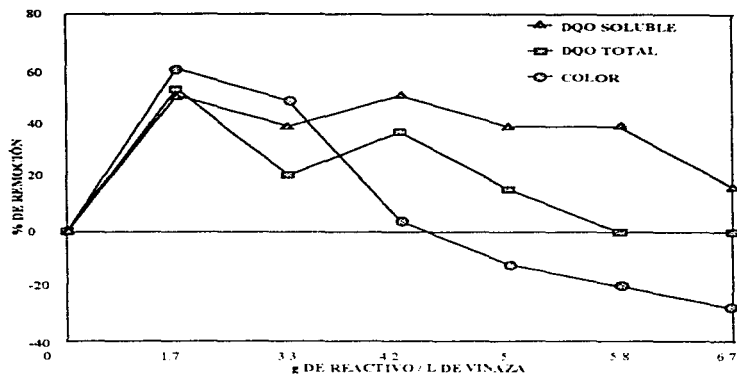


Figura 4.4. Porcentajes de remoción de la DQO y color a diferentes concentraciones de  $\text{FeCl}_3$ , manteniendo el pH constante

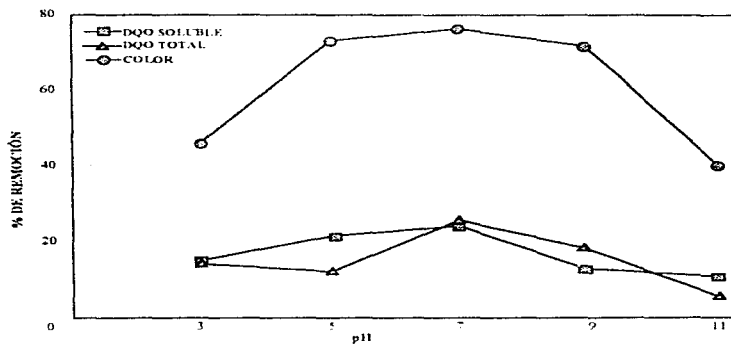


Figura 4.5 Porcentajes de remoción de la DQO y color a diferentes pH's, manteniendo la concentración de COLFLOC constante

Para el  $\text{KMnO}_4$  solo se realizaron pruebas trabajando con el valor de pH original del efluente debido a que presentó buenos resultados (pH aproximadamente de 8.2). Los resultados obtenidos para este reactivo se muestran en la Figura 4.7. Este reactivo fue el que arrojó los mejores resultados en lo que a remoción de color y DQO se refiere, alcanzando en color por arriba de un 90%, y de DQO total y soluble alrededor de 55% y 45% respectivamente. Estos resultados son muy similares a los que reportan Prabhakara et al., 1990, quienes obtuvieron remociones de color del orden del 90% y de DQO cercanas al 40%. El  $\text{KMnO}_4$  se utilizó diluido debido a que cuando se agregaba en forma de cristales, normalmente no alcanzaba a disolverse por completo dando resultados confusos en muchas ocasiones y no mostrando comportamiento estable. La concentración del  $\text{KMnO}_4$  que se manejó fue de 0.25 M (39.5 g/L).

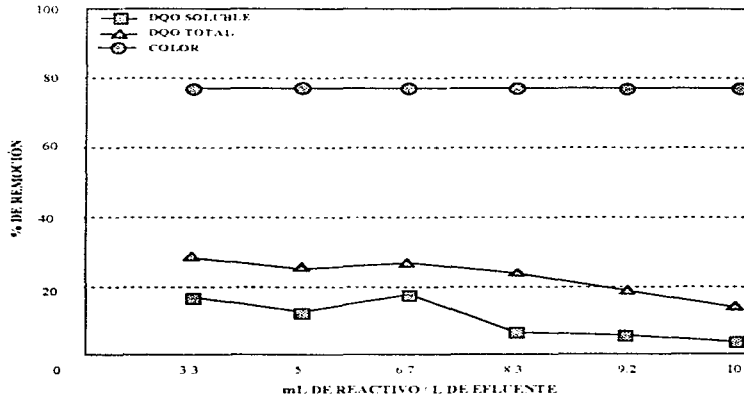


Figura 4.6. Porcentajes de remoción de la DQO y color a diferentes concentraciones de COLFLOC, manteniendo el pH constante

Se trabajó también con hidróxido de calcio (cal). Para este caso no se obtuvieron buenos resultados. Los porcentajes de remoción se reportan en la Tabla 4.7.

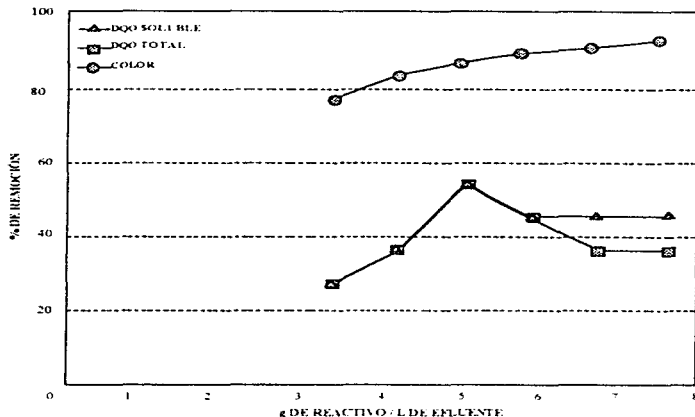
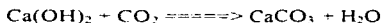


Figura 4.7. Porcentajes de remoción de la DQO y color a diferentes concentraciones de  $\text{KMnO}_4$

Si se revisan estos resultados, se observa que en ninguna de las pruebas se logró remover el color completamente y la remoción de DQO fue muy baja o hasta nula en las que tenían concentraciones de  $\text{CO}_2$  disuelto mayores. La mejor remoción de la DQO se logró cuando la cantidad de  $\text{CO}_2$  fue menor, como en las muestras con pH inicial de 8.5 y 3 (la primera se agitó provocando que el  $\text{CO}_2$  pasara de estado soluble a estado gaseoso formándose una gran cantidad de espuma y en la segunda debido a la adición de HCl para reducir el valor de pH, lo cual provoca una formación de espuma debida a la liberación del  $\text{CO}_2$  como gas) lográndose una remoción de hasta un 36% en DQO soluble. Debido a que el efluente del reactor anaerobio trae una alta concentración de  $\text{CO}_2$  disuelto, se supone que

se produce la siguiente reacción:



por lo cual, la mayor parte del  $\text{Ca(OH)}_2$  posiblemente se convierte en  $\text{CaCO}_3$  debido a que la velocidad de reacción es muy alta por eso no alcanza a reaccionar con los contaminantes del agua.

Tabla 4.7 Porcentajes de remoción de DQO soluble y total y color para efluente del reactor UASB con  $\text{Ca(OH)}_2$

Dosis (g/L)	pH inicial	% de remoción DQOsol	% de remoción DQOtot	% de remoción de Color
6.6	7	0	0	-7
5	7	0	15	-7
3.3	7	0	10	-7
1.66	7	0	5	-4.8
6.6*	8.5	36.4	22.21	-10
3.3	5	0	14.3	-5.88
3.3	4	5.4	18.3	-5.88
3.3	3	8.3	4.3	-5.88

\* Se redujo la cantidad de  $\text{CO}_2$  soluble de la vinaza tratada por medio de agitación previa a la prueba

También se empleó el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), con el que se obtuvieron resultados poco favorables. En este caso se producía una gran cantidad de espuma al momento de agregar el oxidante a la vinaza y prácticamente no se formaba precipitado. Se piensa que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  pasa a su estado más estable ( $\text{H}_2\text{O}$ ), liberando una molécula de oxígeno ( $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ), pero no se sabe con certeza si esto es lo que pasa y qué es lo que provoca dicho efecto. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.8. En estos resultados se observa que en la prueba donde se tiene menor cantidad de  $\text{CO}_2$  disuelto (con pH inicial de 3 debido a que se agregó HCl concentrado) es con la que se lograron mejores resultados, tanto en la remoción de color como de DQO soluble y total. Por lo anterior se piensa que es  $\text{CO}_2$  disuelto tiene algo que ver en la disminución de la eficiencia de remoción, pero debido a que no se realizó ninguna medición para conocer la concentración de  $\text{CO}_2$  a los diferentes valores de pH no se puede asegurar.

El último reactivo que se utilizó fue el  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , el cual no logra remover la DQO y el color. El coagulante logra formar coágulos apenas apreciables. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.9. Con este reactivo Prabhakara et al., (1990), reportaron buenas eficiencias de remoción, tanto de color como de DQO, 90% y 70%, respectivamente, con valores de pH entre 4 y 5, pero para este caso no funcionó como se esperaba.

Tabla 4.8 Porcentajes de remoción de DQO soluble y total y de color de vinaza tratada con  $\text{H}_2\text{O}_2$

Dosis (g/L)	pH inicial	% de remoción DQOsol	% de remoción DQOtot	% de remoción de Color
6.6	3	14.3	16.7	59.1
6.6	5	12.9	11.4	12.5
6.6	6	3.1	5.6	2.1
6.6	7	6.1	3.1	7.4
6.6	9	6.1	3	21.8

Tabla 4.9 Porcentajes de remoción de DQO soluble y total y de color de effluente del reactor UASB con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Dosis (g/L)	pH inicial	% de remoción DQOsol	% de remoción DQOtot	% de remoción de Color
1.66	4	8	0	-70
1.66	5	12	5	-65
1.66	6	20	22	-58
1.66	6	16.6	5.3	-50
1.66	7	11	0	-70
1.66	8	0	0	-80
1.66	6	5	-4.5	-76
3.33	6	5	13.6	-100
4.16	6	0	13.6	-100
5	6	15	-4.5	-100
5.83	6	25	9	-100
6.66	6	25	4.5	-100



### 4.2.3 Mezclas de agentes coagulantes y oxidantes con vinaza tratada

Se trabajó con cinco diferentes mezclas COLFLOC- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ -COLFLOC,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{KMnO}_4$ , COLFLOC- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{FeCl}_3$ .

Para la combinación de COLFLOC- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , los resultados se observan en la Figura 4.8, donde se muestra que con la adición del agente coagulante comercial, en concentraciones no muy excesivas, se logra ayudar al  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  para mejorar principalmente en la remoción de color, logrando removerlo hasta en un 80%. La remoción de la DQO soluble y total llega a ser de un 27 y 30%, respectivamente. La mejor concentración de COLFLOC- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  fue de 0.5mL/L y 2.5g/L para cada uno

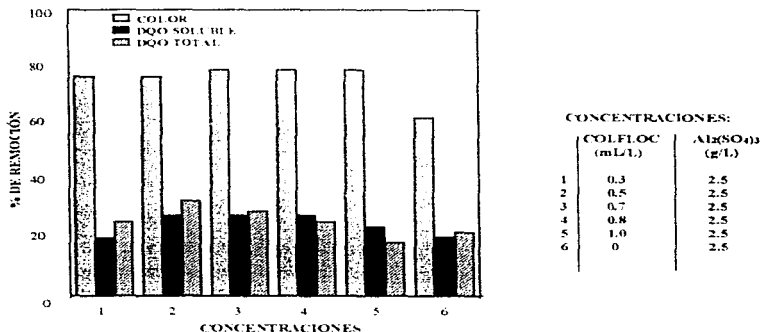


Figura 4.8. Porcentajes de remoción de la DQO y color a diferentes concentraciones de COLFLOC- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , manteniendo el pH constante

En la mezcla  $\text{KMnO}_4$ -COLFLOC se puede ver que el agente coagulante comercial no es de mucha ayuda al oxidante, esto se nota al comparar el resultado obtenido con el  $\text{KMnO}_4$  solo y las mezclas que se realizaron. Los resultados se muestran en la Figura 4.9. En esta mezcla la mejor combinación de concentraciones fue la de 2.5g/L del oxidante y

3.3mL/L del coagulante comercial, pero dio resultados muy similares a los obtenidos con el  $\text{KMnO}_4$  de manera individual.

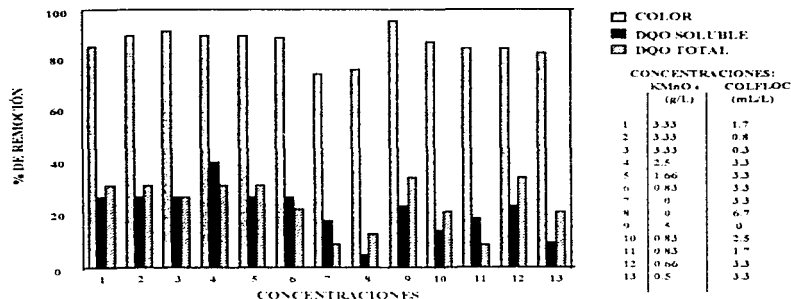


Figura 4.9. Porcentajes de remocion de la DQO y color a diferentes concentraciones de COLFLOC-  $\text{KMnO}_4$ , manteniendo el pH constante

En la mezcla de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{KMnO}_4$  se observa un buen comportamiento al agregar una concentración del agente coagulante menor que la del oxidante. A pesar de esto, el comportamiento de esta mezcla tampoco mejora los resultados obtenidos por el  $\text{KMnO}_4$  de manera individual. La mejor combinación de concentraciones fue 1.66g/L de  $\text{KMnO}_4$  y 1.33g/L de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , como se muestra en la Figura 4.10

Para las mezclas realizadas con  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{FeCl}_3$ , si se aprecia una mejoría en la capacidad de remocion, tanto de materia orgánica como de color. Las remociones de color alcanzaron a ser mayores del 80% y la de DQO llego a ser mayor del 40% en algunos casos. La mejor combinación, que favoreció al  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , fue la de 1.5g/L de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y 1g/L de  $\text{FeCl}_3$ . Lo anterior se muestra en la Figura 4.11

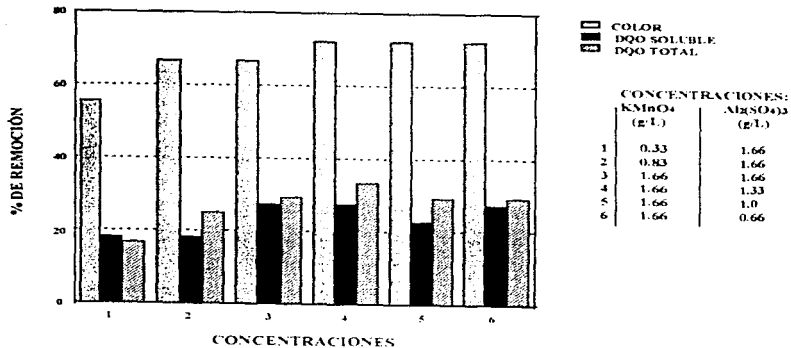


Figura 4.10. Porcentajes de remoción de la DQO y color a diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{KMnO}_4$ , manteniendo el pH constante

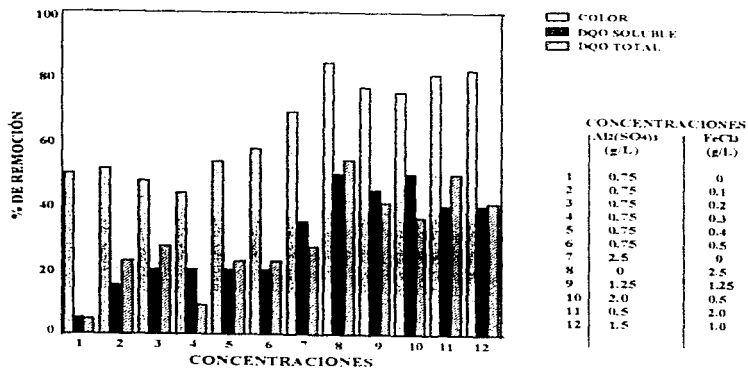


Figura 4.11. Porcentajes de remoción de la DQO y color a diferentes concentraciones de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{FeCl}_3$ , manteniendo el pH constante

La última mezcla realizada fue la de COLFLOC- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Esta mezcla se realizó para buscar que el coagulante comercial ayudara a la sal de hierro a formar flocúlos de mayor tamaño. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4 10, donde se observa cierta mejoría en la remoción tanto de DQO como de color en comparación a lo obtenido sin el coagulante comercial. Sin embargo, los flocúlos formados aún en la mezcla son de tamaño muy pequeño y tardan mucho tiempo en sedimentarse, dificultando la manipulación de las muestras. Por lo anterior se descartó esta mezcla y no se realizaron otras combinaciones.

Tabla 4 10 Porcentajes de remoción con efluente del reactor UASB usando mezclas de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Colfloc

Dosis		pH inicial	% DQO sol.	% DQO total	% Color
COLFLOC (mL/L)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (g/L)				
3.3	1	6	26.3	27.3	80
3.3	1.5	6	21.1	22.7	80
3.3	3.3	6	31.6	22.7	70
0	1	6	5.3	13.6	-25
0	1.5	6	0	13.6	-25
0	3.3	6	10.5	4.5	-25

#### 4.3 Análisis económico

Para el análisis económico se pidió cotización de los reactivos utilizados con grado de pureza industrial a dos diferentes empresas distribuidoras. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 4 11.

Tomando el precio menor con el cual fue cotizado cada uno de los reactivos que dieron resultados favorables, realizó una evaluación de cuanto costaría tratar estas vinazas con dichos reactivos.

Para el  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  el costo más bajo que se encontró fue de \$2.70/kg. Se tomará como base una producción de tequila de 2,000 m<sup>3</sup>/año, con lo cual la cantidad de vinaza producida será aproximadamente de 17,000 m<sup>3</sup>/año (46.6 m<sup>3</sup>/día). Debido a que la

concentración mas adecuada de este coagulante es de 2.5 g/L, la cantidad que se debe añadir del mismo en todo el año es:

$$17,000,000 \text{ L/año} \cdot 2.5 \text{ g/L} = 42,500,000 \text{ g/año} = 42.5 \text{ ton/año de } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

con lo cual el costo de este reactivo al año seria de:

$$\$2,700 / \text{ton} \cdot 42.5 \text{ ton} / \text{año} = \$ 114,750/\text{año}$$

únicamente por el costo del  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Tomando en cuenta el costo del ácido clorhídrico el costo asciende a:

$$0.005 \text{ L}_{\text{HCl}}/\text{L}_{\text{mezcla}} \cdot 17,000,000 \text{ L/año} = 85,000 \text{ L}_{\text{HCl}}/\text{año}$$

$$85,000 \text{ L}_{\text{HCl}} / \text{año} \cdot \$ 0.8/\text{L} = \$ 68,000 / \text{año}$$

y sumando ambas da un costo total de:

$$\$ 114,750 / \text{año} + \$ 68,000 / \text{año} = \$ 182,750 / \text{año} = \$ 500.68 / \text{día}$$

Tabla 4.11 Costos de los agentes coagulantes y oxidantes, grado industrial

Reactivo	Costo 1*	Costo 2**
Cloruro ferrico	\$ 19.20/kg	\$ 20.00/kg
Sulfato de aluminio	\$ 2.70/kg	\$ 3.75/kg
Peróxido de hidrogeno	\$ 5.50/L	\$ 6.00/L
Permanganato de potasio	\$32.20/kg	\$ 35.00/kg
Ácido clorhídrico	\$ 0.80/L	\$ 0.88/L

\* Quimica Varza

\*\* Drogueria Cosmopolita

Realizando la misma analogia para los demás reactivos utilizados en la coagulación-floculación se llega a los siguientes resultados que se muestran en la Tabla 4.12 para facilitar la comparación entre cada uno de ellos

Observando la Tabla 4.12 se aprecia claramente que el reactivo que resulta económicamente más viable es el sulfato de aluminio de manera individual, ya que el costo que implicaría utilizar otro reactivo o mezcla aumentaría de manera sustancial este rubro.

Por ejemplo, el que se encuentra más cercano es la mezcla de sulfato de aluminio y cloruro férrico, que es prácticamente el triple del costo, sin un beneficio apreciable en eficiencia de remoción en color y material disuelto contaminante (DQO soluble).

Tabla 4. 12 Costos aproximados del uso de reactivos para el tratamiento del efluente del reactor anaerobio a nivel industrial para una producción de tequila de 200 m<sup>3</sup>/año

Reactivo(s)	Costo anual de reactivos	Costo diario de reactivos
Sulfato de aluminio	\$ 182,750	\$ 500.68
Cloruro férrico	\$ 609,820	\$ 1,670.73
Permanganato de potasio	\$ 2,737,000	\$ 7,948.6
Sulfato de aluminio y cloruro férrico	\$ 462,980	\$ 1,268.43
Sulfato de aluminio y permanganato de potasio	\$ 935,000	\$ 2,561.64

Revisando los resultados tanto de las pruebas de coagulación-floculación como económicas se obtiene la Tabla 4 13. En esta tabla se aprecia que el permanganato de potasio es el reactivo con los mejores resultados en remoción de color y DQO, pero que económicamente es muy poco probable que se pueda utilizar en un proceso real, ya que sus costos son extremadamente altos y las dosis a aplicar son también muy grandes. Por lo anterior, este oxidante se descarta de un tratamiento real a nivel industrial. Además, de que las aguas residuales tratadas no cumplen de cualquier forma con los valores que estipula la legislación (que son de 220 mg/L de DQO total)

El sulfato de aluminio es el que resulta más adecuado desde el punto de vista económico, a pesar que presenta bajas eficiencias en la remoción de materia orgánica y color comparado con los demás reactivos que se muestran en la Tabla 4 13, solo mayor a la mezcla de permanganato de potasio y sulfato de aluminio. Sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, se considera que este es el reactivo más adecuado para llevar a cabo el postratamiento de la vinaza debido a que los demás reactivos el costo no

justifica el ligero aumento en las eficiencias de remoción obtenidas

La mezcla de cloruro férrico y sulfato de aluminio es la opción más viable después del sulfato de aluminio, ya que la remoción tanto de color como de DQO son mayores que las del sulfato de aluminio, pero como solo lo mejora en aproximadamente un 10% en ambos. El costo de usar esta mezcla es tres veces mayor, por lo que se sugiere usar el coagulante de aluminio de forma individual

Tabla 4.13 Comparación de costos y porcentajes de remoción de color y DQO con los diferentes reactivos utilizados para una producción anual de 200 m<sup>3</sup>/año

Reactivo(s)	Costo diario de reactivos	% de remoción de DQO tot	% de remoción de DQO sol	% de remoción de Color
Sulfato de Aluminio	\$ 500.68	30	36	71
Cloruro Férrico	\$ 1,670.73	50	53	60
Permanganato de Potasio	\$ 7,948.6	55	55	88
Sulfato de Aluminio y Cloruro Férrico	\$ 1,268.43	40	41	82
Sulfato de Aluminio y Permanganato de Potasio	\$ 2,561.64	33	27	73

#### 4.4 Pruebas de laboratorio para obtener los parámetros de diseño

##### 4.4.1 Pruebas para sedimentación con floculación

Con base en el estudio de costos de reactivos realizado en el punto anterior, las pruebas de columna se hicieron para el sulfato de aluminio. La columna que se utilizó presentaba las dimensiones que se muestran en la Figura 3.1 del capítulo de materiales y métodos (metodología).

El objetivo de esta prueba es determinar el tiempo de sedimentación adecuado a las características de los flocúlos formados en este caso, basado en el perfil de concentraciones de sólidos que muestre la columna con respecto al tiempo.

Se realizaron varias pruebas de este tipo. En las primeras se intentó que la columna fuera de menor tamaño que el representado en la Figura 3.1, debido a que el reactor UASB solo proporcionaba 1L/día de efluente, pero los resultados no fueron confiables debido a la turbulencia generada al tomar las muestras, lo cual provocaba agitación en el lecho ya sedimentado. Además, la cantidad de vinaza en la columna era muy pequeño y al ir tomando muestras disminuía significativamente el volumen de líquido en la columna. Al trabajar con la columna más grande ya no se tenía los problemas anteriores, obteniendo los resultados se representan en la Tabla 4.14

Tabla 4.14 Resultados y % de remoción de sólidos en la prueba de columna para el sulfato de aluminio

Tiempo (min.)	Conc. de sól. susp. en salida 1	Conc. de sól. susp. en salida 2	Conc. de sól. susp. en salida 3	% de remoción de sól. en salida 1	% de remoción de sól. en salida 2	% de remoción de sól. en salida 3
0	2550	2550	2550	-----	-----	-----
10	2330	2120	2490	8.627	16.85	2.35
20	2720	2030	480	-6.66	20.4	81.2
30	2760	2160	450	-8.23	15.3	82.4
45	3170	420	430	-24.3	83.5	83.2
60	3530	530	430	-38.43	79.2	83.1
90	4190	390	390	-64.3	84.7	84.7
120	4210	440	380	-65.09	82.74	85.1
150	2010	410	470	21.17	83.9	83.9
170	520	450	430	79.6	82.4	83.1

Al realizar las pruebas se encontró una gran cantidad de floculos por lo cual se considera que el comportamiento del sistema no fue el esperado. Esto causó problemas al tratar de utilizar el método referido en el capítulo anterior. En la Figura 4.13, en la cual se graficó el porcentaje de remoción de sólidos con respecto al tiempo, las observaciones



hechas en la experimentación muestran que el comportamiento en la sedimentación se asemeja más al de la sedimentación por zonas. Se observó perfectamente la interfase que se forma entre el agua clarificada y la cama o lecho de sólidos, además que se observaron los flujos ascendente y descendente de los flocúlos en la columna, los cuales presentan un comportamiento de sedimentación por zonas. Por lo anterior, no se continuó el desarrollo matemático para obtener los parámetros de diseño por este método.

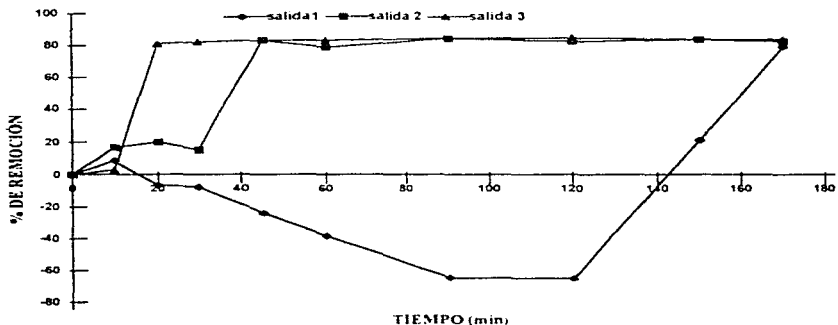
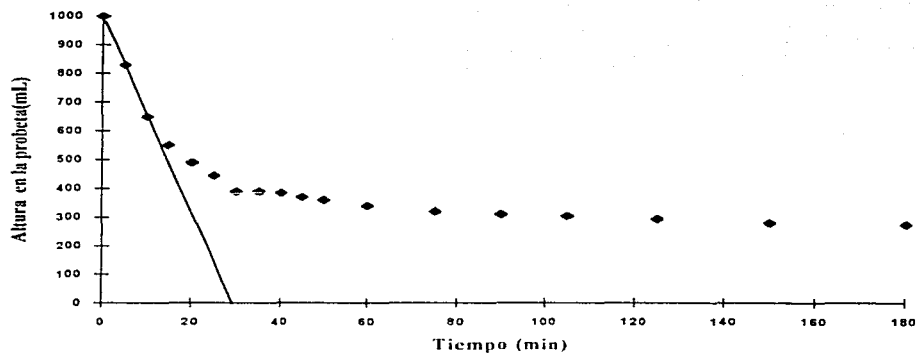


Figura 4.13 Porcentaje de remoción vs. tiempo

#### 4.4.2 Pruebas para sedimentación por zonas

Los resultados obtenidos para esta prueba se muestran en la Figura 4.15, donde se observa un comportamiento similar al que se esperaba para la sedimentación por zonas.

En la Figura 4.16 se observan los resultados de las pruebas con diferentes concentraciones de sólidos. La que interesa es aquella en la que no se realizó dilución ni se agregaron sólidos. Las concentraciones a las que se trabajó para obtener la Figura 4.16 son las que muestran en la Tabla 4.17.



**Figura 4.15** Tiempo vs altura de la cama o lecho de sólidos en la probeta para la muestra sin dilución

**Tabla 4.17** Concentración de sólidos en las pruebas para sedimentación por zonas

Curva de sedimentación	Concentración de sólidos (mg/L)
Añadiendo 1	4,155
Añadiendo 2	3,660
Añadiendo 3	3,224
Añadiendo 4	2,964
Sin dilución	2,730
10% de dilución	2,457
20% de dilución	2,184
30% de dilución	1,911
40% de dilución	1,638
70% de dilución	819

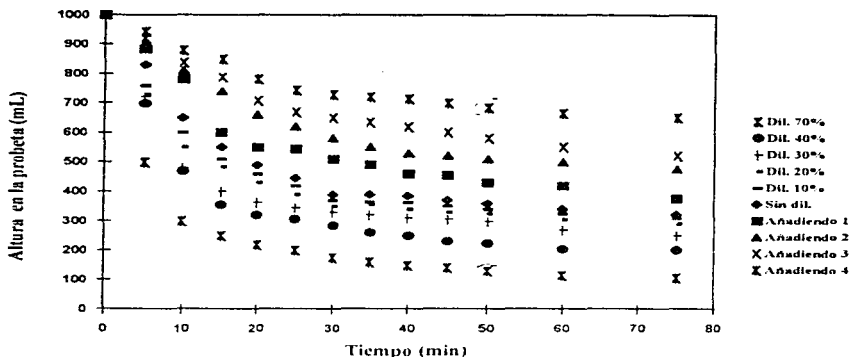


Figura 4.16 Tiempo vs altura de la cama o lecho de sólidos en la probeta para diferentes concentraciones de sólidos

El caudal de lodos que llega al sedimentador sería de  $46.6 \text{ m}^3 / \text{día}$  y la concentración deseada de lodos a extraer (en el fondo del sedimentador,  $X_0$ ) sería de  $7,500 \text{ mg/L}$ , considerando despreciable la concentración de sólidos en el líquido clarificado.

Utilizando la ecuación 3.6 y utilizando la Figura 4.15 se obtiene el área mínima requerida para la clarificación de lodos

$$Q_c = 46.57 \text{ m}^3/\text{día} (7,500 \text{ mg/L} - 2,730 \text{ mg/L}) / (7,500 \text{ mg/L} - 0 \text{ mg/L}) = 29.6 \text{ m}^3/\text{día}$$

$$V_c = 0.36 \text{ m} / 28 \text{ min} = 0.01285 \text{ m} / \text{min} = 18.51 \text{ m} / \text{día}$$

$$A_c = 29.6 \text{ m}^3/\text{día} / 18.51 \text{ m} / \text{día} = 1.6 \text{ m}^2$$

Para calcular el área mínima para el espesamiento de lodos se realiza el método referido en el capítulo anterior. Primeramente, se genera el gráfico tiempo vs. altura de la cama o lecho de lodos (Figura 4.16), con el cual se pueden efectuar los cálculos de la Tabla 4.18 para realizar el diagrama concentración de sólidos vs  $G_t$  (Figura 4.17).

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

De la Figura 4.17 se obtiene el valor de  $G_T = 53 \text{ kg de sólidos / m}^2 \cdot \text{d}$ . Empleando la ecuación 3.12, donde:

$$A_T = M/G_T$$

$$M = Q_0 \cdot X_0 = 46.57 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 2.730 \text{ kg / m}^3 = 127.1361 \text{ kg / d}$$

$$A_T = 127.1361 \text{ kg / d} / 53 \text{ kg / m}^2 \cdot \text{d} = 2.4 \text{ m}^2$$

Tabla 4.18 Cálculo de  $V_s$  y  $G_T$ , con diferentes concentraciones de sólidos en suspensión

Curva de sedimentación	Conc. de sólidos (mg/L)	$V_s = H_0/t = V_s \cdot 0.36/t \text{ (m/min)}$	$G_T = X_s \cdot V_s \cdot 1.44 \text{ (kg sól./m}^2 \cdot \text{d)}$
Añadiendo 1	4,155	0.00401	23.992
Añadiendo 2	3,660	0.00532	28.038
Añadiendo 3	3,224	0.00732	33.983
Añadiendo 4	2,964	0.00984	41.998
Sin dilución	2,730	0.01285	50.516
10% de dilución	2,457	0.0144	50.95
20% de dilución	2,184	0.0164	51.58
30% de dilución	1,911	0.018	49.533
40% de dilución	1,638	0.02	47.174
70% de dilución	800	0.028	32.25

Debido a que el valor de  $A_c$  (1.6946  $\text{m}^2$ ) es menor que el obtenido con  $A_T$ , el segundo es el que se toma como base de diseño para la sección clarificadora, con un diámetro de:

$$D = (4 \cdot A_c / \pi)^{1/2} = 1.7 \text{ m}$$

Si se considera un tiempo de residencia de dos horas, el volumen del clarificador será de:

$$V = Q_0 \cdot t = 46.57 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 2 \text{ h} \cdot 1\text{d}/24\text{h} = 3.88 \text{ m}^3$$

siendo la profundidad de:

$$H = V / A = 3.88 \text{ m}^3 / 2.27 \text{ m}^2 = 1.709 \text{ m}$$

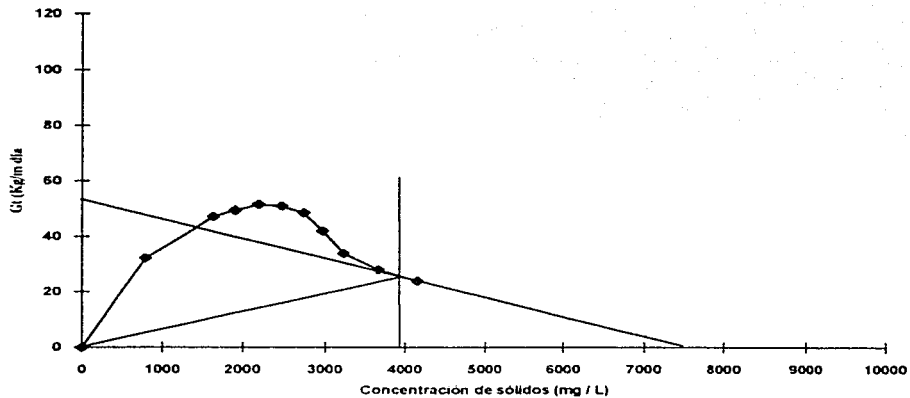


Figura 4.17 Procedimiento gráfico para determinar  $G_t$

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos de este estudio se puede concluir lo siguiente:

1. De los floculantes probados el  $\text{KMnO}_4$  es el que presenta mejores eficiencias de remoción en la DQO y color del efluente anaerobio, ya que lo reduce un 55% y 90%, respectivamente, dando valores finales en las vinazas tequileras de 4.95 g/L y 2000 unidades Pt/Co.
2. Para el caso de las mezclas de reactivos, una combinación de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{FeCl}_3$  puede aplicarse puesto que se alcanzan eficiencias de color y DQO del orden de 80% y 40%, dando valores finales en las vinazas tequileras de 4000 unidades Pt/Co y 6.6 g/L.
3. A pesar de haber obtenido buenas eficiencias con el  $\text{KMnO}_4$  existen factores, como el económico, que hacen su aplicación poco factible. Por tal motivo, resulta más adecuada la utilización de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , que en este estudio es más barato y que da resultados aceptables. Los costos por  $\text{m}^3$  de vinaza son de \$10.74 con  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
4. El proceso de coagulación-floculación puede ser aplicable para el tratamiento de este tipo de efluentes puesto que se alcanzan buenas eficiencias de remoción de color y DQO. Sin embargo, resulta bastante caro por el consumo de reactivos, por lo que se recomienda la búsqueda de otras alternativas de tratamiento más económicas.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alvarez A. E., Lineiro J., Espinosa A., Briones R., Ilangovan K. y Noyola R. A.** Tratamiento anaerobio de vinazas tequileras en un reactor de lecho de lodos y flujo ascendente. En *Memorias del Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería*, Ixtapa Gro., pp. 96, (1995).
- Alvarez A. E.** Tratamiento Anaerobio de vinazas tequileras en un reactor de lecho de lodos y flujo ascendente, Tesis profesional, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., México, pp. 120, (1996)
- Amirtharajah A. y Mills K. M.** Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation. *J. AWWA*, vol. 74 (núm. 4), pp. 210-216 (1982).
- APHA, AWWA, WPCF.** Standard Methods of Examination of Water and Wastewater, 17ª edición Washington D.C., E.U.A. (1989)
- AWWA Coagulation Committee.** Committee Report. Coagulation as an Integrated Water Treatment Process, *J. AWWA*, vol. 81 (núm.10), pp. 72-78 (1989).
- Black P. A. y Christman F. R.** Characteristics of Color Surface Waters, *J. AWWA*, vol. 55 (núm. 6), pp. 753-770 (1963)
- Black P. A. y Christman F. R.** Chemical Characteristics of Fulvic Acids, *J. AWWA*, vol. 55 (núm.7), pp. 897-912 (1963)
- Cámara Regional de la Industria Tequilera.** El tequila. Folleto informativo, Guadalajara, México, (1994).
- Cedeño C.M.** Tequila Production. Critical Reviews in Biotechnology. Pp. 1-11 (1995).
- Cherry A. K.** Use of Potassium Permanganate in Water Treatment. *J. AWWA*, vol. 54 (núm.4), pp. 417-425 (1962).

- Cookson, G.A.** The Use of Polyelectrolite for Alum Replacement in Water Treatment, presentado en el Inst. of Water and Envir. Mgmt., E.U.A. (1987).
- Dempsey B. A., Ganho R. M. y O'Melia C. R.** The Coagulation of Humic Substances by Means of Aluminum Salts. J. AWWA, vol. 76 (núm. 4), pp. 141-150 (1984)
- Dentel S. K. y Gossett J. M.** Mechanisms of Coagulation With Aluminum Salts. J. AWWA, vol. 80 (núm. 4), pp. 187-198 (1988)
- Edwards G. A. y Amirtharajah A.** Removing Color Caused by Humic Acids. J. AWWA, vol. 77 (núm. 3), pp. 50-57 (1985).
- Graham N. J. D., Brandao C. C. S. y Luckham P. F.** Evaluating the Removal of color From Water Using Direct Filtration and Dual Coagulants. J. AWWA, vol. 84 (núm. 5), pp. 105-113 (1992).
- Haarhoff J. y Cleasby J. L.** Comparing Aluminum and Iron Coagulants for In-line Filtration of Cold Water. J. AWWA, vol. 80 (núm. 4), pp. 168-175 (1988)
- Hall, S. E. y Packham R.F.** Coagulation of Organic Color with Hidrolizing Coagulants. J. AWWA, vol. 57 (núm. 9), pp. 1149-1166 (1965)
- Hudson G.H. y Wagner E.G.** Conduct and Uses of Jar Test. J. AWWA, vol. 73 (núm. 4), pp. 218-223 (1981).
- Hundt R. T. y O'Melia R.** Aluminum-Fulvic Acid Interactions: Mechanisms and Application. J. AWWA, vol. 80 (núm. 4), pp. 176-186 (1988)
- Hutchison P. K. y Healy T. W.** Coagulation and Flocculation- Destabilizing Practices? En Surface and Colloid Chemistry in Natural Waters and Water Treatment, Editorial Plenum Press N. Y., E.U.A. Pp. 119-134 (1990)



- Johnson N. P y Amirtharajah A.** Ferric Chloride and Alum as Single and Dual Coagulants J. AWWA, vol. 75 (núm. 4), pp 232-239 (1983).
- La Mer V K.** Coagulation Symposium Introduction. J. Colloid Science, vol. 56 (núm. 3), pp 291-302 (1964)
- Letterman R. D y Driscoll T. C.** Survey of Residual Aluminum in Filtred Water. J. AWWA, vol. 80 (núm. 4), pp. 154-158 (1988).
- Leu R. J. y Ghosh M. M** Polyelectrolite Characteristics and Flocculation, J. AWWA, vol. 80 (núm. 4), pp 159-167 (1988)
- Montgomery J. M.** Water Treatment Principles and Design. J. Wiley-Interscience Pub., N.Y., E.U.A. (1985)
- Morel F. M. M. y Hering J. G.** Principles and Applications of Aquatic Chemistry. J. Wiley-Interscience Pub., N.Y., E.U.A. (1993)
- Morris K. J y Knocke R. W** Temperature Effects on the Use of Metal-Ion Coagulants for Water Treatment. J. AWWA, vol. 76 (num 3), pp 74-79 (1984)
- Narkis N y Rebhun M** The Mechanism of Flocculation Processes in the Presence of Humic Substances. J. AWWA, vol. 66 (núm. 2), pp. 101-108 (1975)
- Narkis N. y Rebhun M** Stoichiometric Relationship Between Humic and Fulvic Acids and Flocculants, J. AWWA, vol. 68 (núm. 6), pp 325-328 (1977)
- Prabhakara R. A., Karthikeyan J. e Iyengar L.** Removal of Color from Distillery Wastewater. 44<sup>th</sup> Purdue Industrial Waste Conference. Pp 787-794 (1990).
- Ramalho R. S.** Tratamiento de aguas residuales. Editorial Reverté. S. A. Barcelona, España; edición en español (1991).

Stumm W. y Morgan J. Chemical Aspects of Coagulation. J. AWWA, vol 54 (núm. 6), pp. 971-994 (1962).

Stumm W. y O'Melia C. Stoichiometry of Coagulation. J. AWWA, vol 60 (núm.5), pp. 514-539 (1968).

Toral M.T. Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos. Editorial Hurmo, Bilbao, España; 1ª edición en español (1973).

Welch W.A. Potassium Permanganate in Water Treatment. J. AWWA, vol. 55 (núm. 6), pp. 735-741 (1963).