



UNIVERSIDAD DE CIENFUEGOS “CARLOS RAFAEL RODRIGUEZ”
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Estudio de tratabilidad para la aplicación de productos coagulantes y floculantes en el tratamiento de residuales de la PTR.

Autor(a): Adileny Suárez Robaina.

Tutor(es): Ing. Nérida Puerto Valero
Ing. Daniel Pérez García

Cienfuegos, Junio 2014

Dedicatoria.

A mis padres, que son lo más grande en mi vida y gracias a ellos he llegado hasta aquí.

A mis abuelos, que son un gran apoyo para mí.

A mi novio, por su dedicación y apoyo en todo momento.

A todo el resto de mi familia, que los quiero mucho.

Y a todas las personas que de una forma u otra hicieron posible la realización de este trabajo.

Agradecimientos.

Agradezco infinitamente a mis tutores, los Ingenieros Nélide Puerto Valero y Daniel Pérez García por acogerme con cariño y ayudarme inmensamente hasta el último momento en la realización de este trabajo.

A mi familia y a mi novio por su apoyo incondicional.

A todos aquellos profesores que me han enseñado a crecer un poco más cada día, tanto en lo profesional como en lo personal.

A todas mis amistades de la Universidad y de la Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos”.

A todos...Muchas Gracias.

Pensamiento:

“La inteligencia consiste no sólo en el conocimiento, sino también en la destreza de aplicar los conocimientos en la práctica”.

Aristóteles

Resumen.

El uso de agentes coagulantes en el tratamiento de las aguas residuales ha sido insuficiente para poder valorar su reúso o su disposición final garantizando el cumplimiento de los requisitos establecidos en las normas vigentes.

En Cuba tradicionalmente se ha utilizado el sulfato de aluminio con este fin, sin embargo los resultados obtenidos hasta el momento han motivado la necesidad de estudiar la posibilidad de introducir nuevos agentes coagulantes como alternativos, en aras de remover los altos valores de Turbiedad, Color y SST de las aguas residuales de forma más eficiente.

Por esta razón, en la investigación desarrollada se identificó y propuso la combinación de productos químicos (coagulantes y floculantes) más efectiva para el tratamiento físico-químico de los efluentes que llegan a la Planta de Tratamiento de Residuales (PTR) de la Refinería de Petróleo de Cienfuegos.

Para ello se contó con la colaboración de varias firmas extranjeras (Vapensa, Chematek, SNF) que suministraron muestras de diferentes tipos de productos, existentes hoy en el mercado. Además estaba disponible el agente coagulante (Sulfato de Aluminio) que es empleado actualmente en la planta de referencia.

Para la evaluación de la efectividad de cada producto se realizó a escala de laboratorio una simulación de las actuales condiciones de operación del tratamiento físico-químico de la PTR, empleando para esto la metodología conocida tradicionalmente como “Pruebas de Jarras” que, a pesar del desarrollo de las tecnologías, es el procedimiento más confiable para validar cualquier estudios de tratabilidad.

Palabras Clave: coagulantes, floculantes

Summary.

The use of coagulating agents in the treatment of waste water has been insufficient to value their reuse or final disposition guaranteeing compliance with the requirements of current regulations.

In Cuba traditionally used aluminum sulfate for this purpose, but the results obtained so far have motivated the need to study the possibility of introducing new coagulating agents as alternatives, in order to remove the high values of turbidity, color and SST from wastewater a more efficient way.

For this reason, the research developed identified and proposed the combination of chemicals (coagulants and flocculants) more effective for physical-chemical treatment of wastewater that reach the treatment plant residuals (WWT) of Oil Refinery Cienfuegos.

For it he counted on the collaboration of several foreign firms (Vapensa, Chematek SNF) who provided samples of different types of products available on the market today. Furthermore available was the coagulant (aluminum sulfate) that is currently used in the reference plant.

For the evaluation of the effectiveness of each product was performed at laboratory scale a simulation of the current operation conditions of the physical-chemical treatment of the WWT, using this methodology traditionally known as "Jar Test" that, in spite of development of technologies, is the procedure most reliable to validate any treatability studies.

Key word: coagulant, flocculants

Índice

Introducción	1
Capítulo 1 Fundamentos Teóricos	5
1.1 Características físico-químicas del agua.	7
1.1.1 Características físicas del agua.	8
1.1.2 Características químicas del agua.	11
1.2 Fundamentos sobre el tratamiento físico-químico del agua.	13
1.2.1 Procesos de tratamiento Físico-Químico de agua.	14
1.2.1.1 Neutralización	14
1.2.1.2 Coagulación.	18
1.2.1.3 Floculación.	21
1.2.1.4 Flotación.	23
1.2.1.5 Sedimentación.	26
1.2.2 Productos empleados en el tratamiento Físico-Químico de aguas residuales.	27
1.2.2.1 Coagulantes convencionales.	27
1.2.2.2 Coagulantes alternativos (PAC`s).	28
1.2.2.3 Productos Floculantes.	29
1.3 Prueba de Jarras.	30
1.3.1 Metodología para las Pruebas de Jarras.	32
1.4 Muestreo de aguas residuales.	33
1.4.1 Diseño del Muestreo.	35
1.4.2 Manejo de Muestras.	35
1.5 Herramientas estadísticas.	36
Conclusiones Parciales.	37
Capítulo 2 Descripción de la PTR.	38
2.1 Descripción de la Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos”.	38
2.2 Descripción general de la Planta de Tratamiento de Residuales (PTR).	40

2.2.1	Tratamiento físico – químico de la PTR	43
2.2.2	Diagrama de flujo del tratamiento físico-químico de la PTR.	43
2.2.3	Descripción de las instalaciones del tratamiento físico-químico.	45
2.2.4	Evaluación del funcionamiento actual del tratamiento físico-químico.	51
	Conclusiones Parciales	57
Capítulo 3	Evaluación y Resultados	58
3.1	Recogida de muestras y caracterización del agua residual.	60
3.2	Procedimiento empleado para las Pruebas de Jarras.	61
3.3	Evaluación y Resultados de las Pruebas de Jarras.	65
3.3.1	I Fase. Preparación de los productos a utilizar.	65
3.3.2	II Fase. Determinación de la dosis de coagulantes a utilizar en las condiciones actuales de la PTR.	66
3.3.3	III Fase. Determinación del PH óptimo, según los productos a utilizar en el tratamiento.	68
3.3.4	IV Fase. Determinación de la dosis de coagulante a utilizar para agua residual con PH igual a 8.	70
3.3.5	V Fase. Selección del Tipo de producto Floculante a utilizar en el tratamiento.	72
3.3.6	VI Fase. Selección de la dosis de Floculante a emplear en el tratamiento.	74
3.3.7	VII Fase. Análisis de los resultados y cálculo de los costos de operación en el tratamiento.	76
3.3.7.1	Costos de operación en el tratamiento según la combinación de productos seleccionados.	78
	Conclusiones Parciales.	80
	Conclusiones Generales.	81
	Recomendaciones.	82
	Referencias bibliográficas.	83
	Anexos.	

Introducción

Las aguas residuales provenientes de las industrias contienen, la mayoría de las veces, componentes residuales con carácter tóxico, que resultan muy nocivas y peligrosas para el ambiente y el ser humano, por lo que no pueden ser vertidas directamente a cuerpos de aguas marinas o terrestres sin previo tratamiento.

Por esto cada día las normativas ambientales son más exigentes, la sensibilidad de los límites ambientales se reducen y algunos de estos procesos de tratamiento son insuficientes, bien por las altas concentraciones de los contaminantes en el agua residual o por la resistencia de algunos compuestos a los procesos de tratamiento, como consecuencia de ser contaminantes nuevos no encontrados en la naturaleza. (Pérez García, Daniel, 2012)

Este trabajo se basa en el estudio de los sistemas de tratamiento de los efluentes residuales generados en la Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos”, particularizando en el tratamiento físico-químico y en la necesidad que existe actualmente de mejorar su eficiencia, como único modo de cumplir con la calidad que establece la NC-521” Vertimiento de aguas residuales a zonas costeras y aguas marinas-Especificaciones”.

En los últimos años, con el cambio de la dieta de crudo a procesar en la Refinería, la paulatina reactivación de nuevos procesos para la mejora de los diferentes cortes y la creciente exigencia de los clientes en cuanto a la calidad de los productos finales, se han producido variaciones sustanciales en las características de los residuales con respecto a los parámetros para los cuales se diseñó la Planta de Tratamiento de Residuales (PTR).

Debido a esto, con frecuencia se reciben en la PTR residuales con altos valores de pH, turbiedad y color, entre otros contaminantes, los cuales demandan altas dosis de sulfato de aluminio para su tratamiento, lo que implica altos costos de operación y un incremento en la frecuencia de trabajos de mantenimiento y reparación de equipos e instalaciones. (Pérez García, Daniel, 2012)

En varios trabajos de investigación realizados anteriormente en la PTR, podemos encontrar como conclusiones o propuestas, la realización de estudios de pruebas de jarras para evaluar el funcionamiento del sulfato de aluminio como agente coagulante efectivo en el tratamiento de agua residual. Además desde el año 2011, existe la intención de varias firmas extranjeras de brindar su colaboración para realizar estudios conjuntos, valorando la posibilidad de incorporar nuevos productos alternativos para el tratamiento del agua residual en la PTR que permita garantizar la eficiencia en los procesos de coagulación y floculación. (Ortega Viera, Lianys, 2008; Pérez García, Daniel, 2012)

Entre los años 2010 y 2012, como parte del Proyecto de Expansión de la Refinería de Petróleo, se desarrolló la Ingeniería Básica para la Modernización y Ampliación de la Planta de Tratamiento de Residuales, realizada por las empresas extranjeras HQCEC y TECHNIP. Durante el desarrollo de esta Ingeniería, uno de los temas más analizados fue precisamente la selección de los productos a utilizar en el tratamiento físico-químico de la PTR. En esos momentos se valoró aceptar la propuesta del proyectista de reemplazar el sulfato de aluminio utilizado actualmente como agente coagulante, por un nuevo producto (Policloruro de Aluminio) e incorporar un agente floculante para hacer más eficiente el proceso de flotación por aire disuelto y lograr una mejor clarificación del agua residual. Todas estas decisiones se tomaron valorando las experiencias de los proyectistas en estos temas, ya que no se contaba con ningún estudio previo que demostrara la factibilidad técnica y económica de incorporar nuevos productos en el tratamiento como alternativas al sulfato de aluminio, aunque existen referencias de investigaciones realizadas por diferentes autores, cuyas publicaciones han sido consultadas para abordar este tema.

A mediados del año 2012, se terminó la Ingeniería Básica del Proyecto de Reparación y Modernización de la PTR, pero no se continuaron los trabajos por limitaciones con el presupuesto. Debido a esto, la Dirección de Cuvempetrol decidió desarrollar la reparación de la PTR por etapas, en varios proyectos a

través del presupuesto de Inversiones de Sosténimiento de la empresa. De los proyectos a ejecutar, se encuentra identificado como primera prioridad el denominado “Reparación de las Instalaciones de Tratamiento Físico-Químico de la PTR”, partiendo de una adecuación de los documentos de la Ingeniería Básica desarrollada anteriormente en la PTR, sobre las premisas de reducir los costos de inversión del proyecto y los costos de operación de los procesos de tratamiento.

Todo lo expuesto anteriormente, permite identificar como **Problema Científico** de esta investigación lo siguiente: La Dirección Integrada de Proyectos (DIP) de Inversiones de Sosténimiento de Cuvempetrol, se encuentra en la fase de preparación del proyecto denominado “Reparación de las Instalaciones de Tratamiento Físico-Químico de la PTR”, por lo que requiere realizar un estudio para evaluar la Factibilidad Técnica y Económica de introducir nuevos productos químicos como alternativas al Sulfato de Aluminio que se utiliza actualmente en el tratamiento de las aguas residuales, para garantizar el funcionamiento eficiente de los procesos de flotación por aire disuelto y que permita cumplir con los parámetros que exige el tratamiento biológico (Proyecto Futuro).

La realización de este estudio es determinante, ya que en función de los productos químicos a utilizar en el tratamiento, se identifican la necesidad de equipos y se realiza el diseño de los sistemas de preparación, almacenamiento y dosificación en función de los requerimientos del proceso.

Hipótesis:

¿Será conveniente sustituir el sulfato de aluminio por otros agentes coagulantes para alcanzar los valores adecuados de remoción de Turbiedad, Color y SST en el tratamiento físico-químico de la PTR?

Objetivo General:

- Determinar a escala de laboratorio la combinación de productos coagulantes y floculantes, que técnica y económicamente sea más factible para lograr una mayor remoción de Turbiedad, Color y SST en el tratamiento físico-químico de las aguas residuales que se generan en la Refinería de Petróleo de Cienfuegos.

Objetivos Específicos:

1. Evaluar a escala de laboratorio el comportamiento del Sulfato de Aluminio como agente coagulante en el tratamiento de las aguas residuales de la PTR de la Refinería de Petróleo de Cienfuegos en las condiciones actuales.
2. Evaluar a escala de laboratorio el comportamiento de productos coagulantes suministrados por los proveedores BDC/SNF, CHEMATEK y VAPENSA en el tratamiento de las aguas residuales de la PTR de la Refinería de Petróleo de Cienfuegos, en las condiciones actuales.
3. Evaluar a escala de laboratorio el comportamiento del tratamiento físico – químico al adicionar combinaciones de diferentes productos: ácido sulfúrico, sulfato de aluminio, con otros coagulantes y floculantes suministrados por los proveedores BDC/SNF, CHEMATEK y VAPENSA.
4. Demostrar económicamente la factibilidad de usar en el tratamiento físico-químico los coagulante y floculantes que obtengan los mejores resultados en la remoción de turbiedad, color y sólidos suspendidos.

Capítulo 1: Fundamentos Teóricos.

Se entiende por contaminación de las aguas a la acumulación en los mares, ríos y otros cuerpos de agua, superficiales o subterráneas, de desechos domésticos, residuos industriales y otros materiales peligrosos o contaminantes como sustancias con características químicas, físicas o biológicas que afectan directamente la salud humana u otras formas de vida; así como a las características naturales de los cuerpos de agua y a la biota acuática, a los que pueden causar también efectos de carácter secundario.

Generalmente el nivel de contaminación de las aguas residuales no se mide a partir del conocimiento de la concentración de los distintos constituyentes de un agua residual que pueden ser considerados contaminantes, sino determinando parámetros globales como son la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO), entre otros. En ocasiones, fundamentalmente cuando se trabaja con residuales industriales, las características de estos son tales que se requiere conocer constituyentes específicos, como pueden ser los metales pesados, tenso-activos, fenoles y otros.

Para tener un conocimiento real de las características de un agua residual no basta con conocer la magnitud, en términos de concentración, de los parámetros o indicadores seleccionados. Si bien el conocimiento de las concentraciones puede ser útil en determinadas circunstancias, una mayor información se obtiene a partir del conocimiento del flujo másico (kg/d).

Los vertidos y aguas residuales van directamente a los cursos de agua, contaminándola. En parte de la bibliografía revisada, se plantea que una refinería podría generar miles de m³/año de aguas residuales, las que son vertidas en cuerpos de agua y en su mayoría contienen hidrocarburos, materiales disueltos, sólidos en suspensión, aceites y grasas, fenoles, amoníaco, sulfuros, metales y otros compuestos.

Dependiendo de las características de las Refinerías de Petróleo, generalmente las aguas proceden de: el vapor condensado, el agua de separación, la descarga procedente de la purga de torres de refrigeración y calderas, el agua de lavado, las aguas procedentes del proceso de desalación del crudo, el agua de neutralización de residuos ácidos y alcalinos y otras aguas relacionadas con los procesos. Por ejemplo, en los procesos de craqueo catalítico e hidro-tratamiento y siempre que se condensa vapor en presencia de gases con cantidades variables de sulfuro de hidrógeno ($\text{H}_2\text{S}(\text{g})$) o amoníaco ($\text{NH}_3(\text{g})$), se producen corrientes, conocidas como “aguas ácidas.

Se estima que en la industria de refinación de petróleo, entre el 0,5 % y el 4 % del crudo procesado podría salir en el agua residual antes de recibir cualquier tratamiento.

Se debe tomar en cuenta, que la actividad propia de una refinería de petróleo, trae consigo que exista el potencial para tener seria contaminación del agua superficial y el agua freática debido a las fugas o derrames de materias primas o productos. El purgado del agua de enfriamiento, el agua de lavado o de limpieza, el escurrimiento y filtración de los patios de tanques, astilleros de tubos, áreas de entrega de los productos y de procesamiento, puede también causar la degradación de las aguas superficiales y freáticas.

En un vertido masivo los hidrocarburos forman con el agua una capa impermeable que obstaculiza el paso de la luz solar que utiliza el fitoplancton para realizar el proceso de fotosíntesis, interfiere en el intercambio gaseoso, cubren la piel y las branquias de los animales acuáticos provocándoles la muerte por asfixia.

La capa de petróleo que se forma, destruye el aislamiento térmico natural de los animales y afecta su capacidad para flotar, por lo cual muere de frío o se hunden y ahogan. Las capas de petróleo en el océano son degradadas por bacterias pero es un proceso lento en aguas calientes y mucho más lento en aguas frías. Los componentes pesados del petróleo se hunden hasta el fondo del mar y pueden

matar organismos que habitan en las profundidades como los cangrejos, ostras, mejillones y almejas. Además los que quedan vivos no son adecuados para su consumo.

Por todas estas razones es importante disminuir, de no ser posible su eliminación, las aguas residuales que vierten las industrias a los ecosistemas marinos; así como desarrollar procesos de tratamiento eficaces. De manera general, las tecnologías adoptadas para el tratamiento de las aguas residuales persiguen los siguientes objetivos: los directamente relacionados con la salud humana y el bienestar de la comunidad, los relativos a lograr la sostenibilidad ambiental y la estética y los que persiguen el reciclaje o reúso del agua tratada. (Pérez García, Daniel, 2012)

1.1. Características físico-químicas del agua.

El agua natural es una solución de diversos compuestos que se van adhiriendo al agua de acuerdo a los procesos del ciclo hidrológico y que le dan un carácter diferente a las aguas naturales de acuerdo a la composición de los suelos, a su ubicación y a los procesos físicos y químicos que se realizan durante su paso. El agua posee entonces unas características variables que la hacen diferentes de acuerdo al sitio y al proceso de donde provenga, estas características se pueden medir y clasificar de acuerdo a:

Tabla No 1. Características del agua.

Físicas	Turbiedad, Color, Olor, Sabor, Temperatura, Sólidos, Conductividad.
Químicas	PH, Dureza, Acidez, alcalinidad, Fosfatos, sulfatos, Fe, Mn, Cloruros, Oxígeno disuelto, Grasas y/o aceites, Amoníaco, Hg. Ag. Pb. Zn. Cr. Cu. B.Cd. Ba. As., Nitratos, Pesticidas, etc.
Biológicas y Microbiológicas	Protozoarios (patógenos), Helmintos (patógenos), Coliformes fecales, Coliformes totales.

Las características propias de cada fuente de agua permiten su clasificación: agua potable, agua servida, agua residual industrial, aguas negras, etc.; permiten su uso: para consumo, riego, refrigeración, producción de vapor, como disolvente etc. y permiten su comparación en cuanto a la calidad que presenten para la misma aplicación. (Murillo Castaño, Diana M, 2011)

1.1.1 Características físicas del agua.

- **Turbidez.**

La turbidez es una expresión de la propiedad o efecto óptico causado por la dispersión o interferencia de los rayos luminosos que pasan a través de una muestra de agua; en otras palabras, la turbiedad es la propiedad óptica de una suspensión que hace que la luz sea re-emitada y no transmitida a través de la suspensión. La turbidez en un agua puede ser causada por una gran variedad de materiales en suspensión, que varían en tamaño desde dispersiones coloidales hasta partículas gruesas, entre otros, arcillas, limo, materia orgánica e inorgánica finamente dividida, organismos planctónicos, microorganismos, etc.

Las partículas suspendidas absorben calor de la luz del sol, haciendo que las aguas turbias se vuelvan más calientes, y reduciendo así la concentración de oxígeno en el agua (el oxígeno se disuelve mejor en el agua más fría). Además algunos organismos no pueden sobrevivir en agua más caliente, mientras que se favorece la multiplicación de otros. Las partículas en suspensión dispersan la luz, de esta forma decreciendo la actividad fotosintética en plantas y algas, que contribuye a bajar la concentración de oxígeno más aún.

Como consecuencia de la sedimentación de las partículas en el fondo, los lagos poco profundos se colmatan más rápido, los huevos de peces y las larvas de los insectos son cubiertas y sofocadas, las agallas de los peces se tupen o dañan.

Actualmente el método más usado para determinar la turbidez es el método nefelométrico en el cual se mide la turbiedad mediante un nefelómetro y se

expresan los resultados en unidades de turbidez nefelométrica, NTU. Con este método se compara la intensidad de luz dispersada por la muestra con la intensidad de luz dispersada por una suspensión estándar de referencia bajo las mismas condiciones de medida. Mientras mayor sea la intensidad de luz dispersada mayor será la turbiedad. Como suspensión estándar de referencia se usa una suspensión de un polímero de formalina, la cual es fácil de preparar y de mejores características reproducibles que otros materiales anteriormente usados como la arcilla.

Los valores de turbidez sirven para determinar el grado de tratamiento requerido por una fuente de agua cruda, su filtrabilidad y, consecuentemente, la tasa de filtración más adecuada, la efectividad de los procesos de coagulación, sedimentación y filtración, así como para determinar su posible reúso. (Wikipedia, 2014)

- **Color**

Las causas más comunes del color del agua son la presencia de hierro y manganeso coloidal o en solución; el contacto del agua con desechos orgánicos, hojas, madera, raíces, etc., en diferentes estados de descomposición, y la presencia de taninos, ácido húmico y algunos residuos industriales. El color natural en el agua existe principalmente por efecto de partículas coloidales cargadas negativamente; debido a esto, su remoción puede lograrse con ayuda de un coagulante de una sal de ión metálico trivalente como el Al^{+3} o el Fe^{+3} . Dos tipos de color se reconocen en el agua: el **color verdadero**, o sea el color de la muestra una vez que su turbidez ha sido removida, y el **color aparente** que incluye no solamente el color de las sustancias en solución y coloidales sino también el color debido al material suspendido. El color aparente se determina sobre la muestra original sin filtración o centrifugación previa. En general, el término color se refiere al color verdadero del agua y se acostumbra medirlo conjuntamente con el pH, pues la intensidad del color depende del pH. Normalmente el color aumenta con el incremento del pH.

La unidad de color es el color producido por un mg/L de platino, en la forma de ion cloroplatinato, el color es expresado en unidades de la escala Pt-Co. La remoción del color es una función del tratamiento del agua y se practica para hacer un agua adecuada para usos generales o industriales. La determinación del color es importante para evaluar las características del agua, la fuente del color y la eficiencia del proceso usado para su remoción; cualquier grado de color es objetable por parte del consumidor y su remoción es, por lo tanto, objetivo esencial del tratamiento.

- **Olor y sabor**

Los olores y sabores en el agua frecuentemente ocurren juntos y en general son prácticamente indistinguibles. Muchas pueden ser las causas de olores y sabores en el agua; entre las más comunes se encuentran: materia orgánica en solución, H₂S, cloruro de sodio, sulfato de sodio y magnesio, hierro y manganeso, fenoles, aceites, productos de cloro, diferentes especies de algas, hongos, etc.

La determinación del olor y el sabor en el agua es útil para evaluar la calidad de la misma y su aceptabilidad por parte del consumidor, para el control de los procesos de una planta y para determinar en muchos casos la fuente de una posible contaminación.

Tanto el olor como el sabor pueden describirse cualitativamente y esto es muy útil especialmente en casos de reclamos por parte del consumidor; en general los olores son más fuertes a altas temperaturas. El ensayo de sabor solo debe hacerse con muestras seguras para consumo humano.

- **Sólidos suspendidos.**

Los sólidos en suspensión son partículas pequeñas, inmersas en un flujo turbulento que actúa sobre la partícula con fuerzas en direcciones aleatorias, que contrarrestan la fuerza de la gravedad, impidiendo así que el sólido se deposite en el fondo. Los factores que influyen para que una partícula no se decante en el fondo son: Tamaño, densidad y forma de la partícula; Velocidad del agua.

- **Temperatura**

La determinación exacta de la temperatura es importante para diferentes procesos de tratamiento y análisis de laboratorio, puesto que, por ejemplo, el grado de saturación de OD, la actividad biológica y el valor de saturación con carbonato de calcio se relacionan con la temperatura. La temperatura del agua varía según la región geográfica y el clima. En general, mientras no exceda los 30°C no presenta un problema mayor. Para obtener buenos resultados, la temperatura debe tomarse en el sitio de muestreo.

1.1.2 Características químicas del agua.

- **Acidez**

La acidez de un agua puede definirse como su capacidad para neutralizar bases, como su capacidad para reaccionar con iones hidróxido, como su capacidad para ceder protones o como la medida de su contenido total de sustancias ácidas. Las aguas excesivamente ácidas atacan los dientes.

La determinación de la acidez es de importancia en ingeniería sanitaria debido a las características corrosivas de las aguas ácidas, así como al costo que suponen la remoción y el control de las sustancias que producen corrosión. El factor de corrosión en la mayor parte de las aguas es el CO₂, especialmente cuando está acompañado de oxígeno, pero en residuos industriales es la acidez mineral. El contenido de CO₂ es, también, un factor fundamental para la estimación de la dosis de cal y soda en el ablandamiento de aguas duras. En aguas naturales, la acidez puede ser producida por el CO₂; por la presencia de iones H⁺ libres; por la presencia de acidez mineral provenientes de ácidos fuertes como el sulfúrico, nítrico, clorhídrico, etc., y por la hidrólisis de sales de ácidos fuertes y base débil.

- **Alcalinidad**

La alcalinidad de un agua puede definirse como su capacidad para neutralizar ácidos, como su capacidad para reaccionar con iones hidrógeno, como su capacidad para aceptar protones o como la medida de su contenido total de

sustancias alcalinas (OH⁻). La determinación de la alcalinidad total y de las distintas formas de alcalinidad es importante en los procesos de coagulación química, ablandamiento, control de corrosión y evaluación de la capacidad tampón de un agua.

En la coagulación química del agua, las sustancias usadas como coagulantes reaccionan para formar precipitados hidróxidos insolubles. Los iones H⁺ originados reaccionan con la alcalinidad del agua y, por tanto, la alcalinidad actúa como buffer del agua en un intervalo de pH en el que el coagulante puede ser efectivo.

Por consiguiente, para que ocurra una coagulación completa y efectiva es necesario un exceso de alcalinidad. En el ablandamiento del agua por métodos de precipitación, la alcalinidad es un dato necesario para el cálculo de la cantidad de cal y carbonato de sodio (soda ash) necesario para el proceso. En aguas naturales, la alcalinidad se debe generalmente a la presencia de tres clases de compuestos: a) Bicarbonatos, b) Carbonatos, c) Hidróxidos.

La alcalinidad del agua se determina por titulación con ácido sulfúrico 0.02N y se expresa como mg/L de carbonato de calcio CaCO₃, equivalente a la alcalinidad determinada. Los iones H⁺ procedentes de la solución 0.02N de H₂SO₄ neutralizan los iones OH⁻ libres y los disociados por concepto de la hidrólisis de carbonatos y bicarbonatos.

La fenolftaleína y el metil naranja o el metacresol púrpura y el bromocresol verde son los indicadores usados para la determinación de la alcalinidad.

- **PH**

Es una forma de expresar la concentración de iones Hidrógeno [H⁺] o más exactamente de su actividad. Se usa universalmente para expresar la intensidad de las condiciones ácidas o alcalinas de una solución $pH = -\log [H^+]$ $pH = \log 1/[H^+]$

La escala va de 0 hasta 14 y 7 representa neutralidad. Concentraciones excesivas de H⁺ afectan el agua en algunos de sus usos y por esta razón es una medida de polución en potencia.

El pH es el que controla el grado de disociación de muchas sustancias. No debe confundirse con la acidez o la alcalinidad. La presencia de carbonatos, fosfatos y de iones similares dan al agua un poder bufferizante y entonces la adición al agua de un ácido o de una base en tales condiciones no causa mayor efecto en el pH.

- **Grasas y aceites.**

Son todas aquellas sustancias de naturaleza lipídica, que al ser inmiscibles con el agua, van a permanecer en la superficie dando lugar a la aparición de natas y espumas que flotan en la superficie de las aguas receptoras impidiendo la aireación natural. (Murillo Castaño, Diana M, 2011; Pérez García, Daniel, 2012)

1.2. Fundamentos sobre el tratamiento físico-químico del agua.

La presencia de impurezas como sólidos suspendidos, materiales colorantes, microorganismos, materia orgánica, gases disueltos, hidrocarburos, sustancias de origen mineral, entre otros, constituye la parte más importante y aparente de la contaminación presente en las aguas residuales procedentes de las Refinerías de Petróleo. El tamaño de las partículas contaminantes presentes en el agua residual es muy variado. Hay sólidos que por su tamaño pueden observarse a simple vista en el agua y dejando la suspensión en reposo, se pueden separar bien por decantación bajo la influencia de la gravedad o bien por flotación, dependiendo de las densidades relativas del sólido y del agua. También resulta fácil separarlas por filtración.

Sin embargo, hay otras partículas muy finas de naturaleza coloidal denominadas coloides que presentan una gran estabilidad en agua. Tienen un tamaño comprendido entre 0,001 y 1 μm y constituyen una parte importante de la contaminación, causa principal de la turbiedad del agua. Debido a la gran

estabilidad que presentan, resulta imposible separarlas por decantación o flotación. Tampoco es posible separarlas por filtración porque pasarían a través de cualquier filtro. La causa de esta estabilidad es que estas partículas presentan cargas superficiales electrostáticas del mismo signo, que hace que existan fuerzas de repulsión entre ellas y les impida aglomerarse para sedimentar. Estas cargas son, en general, negativas, aunque los hidróxidos de hierro y aluminio las suelen tener positivas.

El tratamiento físico-químico del agua residual consiste esencialmente en la adición de ciertos productos químicos denominado agentes coagulantes y floculantes que tienen como finalidad provocar la alteración del estado físico de estas sustancias que permanecerían por tiempo indefinido de forma estable en el agua, para convertirlas en partículas susceptibles de separación por sedimentación, flotación o filtración.

Mediante este tratamiento puede llegar a eliminarse del 80 al 90% de la materia total suspendida, del 40 al 70% de la DBO₅ y del 30 al 40% de la DQO. (Pérez García, Daniel, 2012)

1.2.1. Procesos de tratamiento Físico-Químico de agua.

Los procesos que generalmente se emplean en los tratamientos físico-químicos de las aguas residuales que se generan en refinerías de petróleo son: Neutralización, Coagulación, Floculación, Flotación y Sedimentación.

1.2.1.1. Neutralización.

El Proceso de neutralización consiste en el agregado de soluciones ácidas o alcalinas para llevar el pH extremadamente alto o bajo de un efluente líquido, a valores cercanos a la neutralidad. Normalmente en plantas de tratamiento de refinerías de petróleo este proceso se requiere fundamentalmente antes de los tratamientos biológicos que exigen un rango de pH entre 6,5 a 8,5 para garantizar

el desarrollo bacteriológico pero también suele usarse antes de los procesos de coagulación-floculación para ajustar el pH del efluente en los rangos óptimos que garantice la acción eficiente del reactivo a utilizar en estos procesos.

Es factible que la neutralización se lleve a cabo en tanques, lagunas, columnas absolvedoras, etc., en operaciones discontinuas o de flujo continuo, dependiendo en parte del volumen y velocidad del flujo. La neutralización de una corriente residual excesivamente ácida o básica es necesaria en una variedad de situaciones como por ejemplo:

- Para prevenir la corrosión de metales y/o daño a otros materiales de construcción.
- Para proteger la vida acuática y el bienestar de los seres vivos.
- Como un tratamiento preliminar antes del tratamiento biológico.
- Para proporcionar un pH neutral a aguas de reciclado, proceso o de alimentación a calderas.

La adición del agente neutralizante se monitorea y ajusta por mediciones y control del pH. En el tratamiento discontinuo, el operador puede tomar muestras, medir el pH y adicionar la dosis requerida de ácido o base. En un sistema a flujo continuo, monitores automáticos verifican la acidez o alcalinidad y controlan la alimentación del agente neutralizante. Una corriente con grandes fluctuaciones de pH puede estar precedida por un tanque de igualación que producirá un efluente más homogéneo con un intervalo de pH más reducido.

El proceso de neutralización está sujeto a la influencia de la temperatura. Generalmente, en las reacciones base-agua, el incremento de la temperatura de los reactantes aumenta la velocidad de la reacción. En neutralización, la interacción de un ácido con un álcali es una reacción exotérmica con un incremento en su temperatura. El valor promedio del calor liberado durante la neutralización de las soluciones diluidas de ácidos o bases fuertes es 13 360 cal g/mol de agua producida. Controlando la velocidad de la adición del reactivo de

neutralización se puede disipar el calor producido y minimizar el incremento en la temperatura. Soluciones concentradas pueden producir grandes aumentos en la temperatura; esto puede provocar la ebullición y salpicaduras de la solución y un ataque químico a los materiales de los reactores.

En la mayoría de los casos, una planeación apropiada del esquema de neutralización con respecto a la concentración del agente de neutralización, la velocidad de adición, tiempo de reacción y diseño de los equipos evitaría el problema de calor.

La selección del agente neutralizante se realiza tomando en cuenta una serie de factores como el económico, la utilidad y compatibilidad del proceso. Los productos químicos de neutralización pueden ser líquidos, sólidos, gases o una combinación de estos.

Las aguas residuales ácidas pueden neutralizarse con cal apagada [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], sosa cáustica (NaOH), carbonato sódico (Na_2CO_3), carbonato cálcico (CaCO_3). (Degrémont, 1979; Lipesa, 1998; Metcalf & Eddy, Inc, 2003; Pérez García, Daniel, 2012; Sette Ramalho, Rubens, 2006)

- **Lechada de cal o hidróxido cálcico:** se trata de un producto químico muy utilizado en reacciones de neutralización debido a su bajo precio, aunque presenta los inconvenientes de su baja solubilidad en agua, su lenta velocidad de reacción y formación de precipitados, como es el caso de los residuos conteniendo ácido sulfúrico, al originarse sulfato cálcico, lo que obligaría a utilizar un decantador posteriormente.
- **Carbonato cálcico:** presenta los mismos inconvenientes que el reactivo anterior en cuanto a la cinética de la reacción, además de ser muy insoluble en agua. Al tratarse de reactivos de origen natural, llevan formando parte de su composición, otros elementos que provocan la aparición de gran cantidad de lodo.

- **Sosa cáustica:** se considera como el agente neutralizante más efectivo para tratar los flujos residuales ácidos, aunque presenta el inconveniente de su elevado costo, en comparación con los reactivos previamente estudiados. Presenta igualmente, una elevada velocidad de reacción que permite su empleo a grandes concentraciones, no requiriendo grandes equipos de dosificación.

Las aguas residuales alcalinas pueden neutralizarse con un ácido mineral fuerte como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el clorhídrico (HCl) o con dióxido de carbono (CO_2). La reacción con ácidos minerales es rápida. Para ambas se utilizan recipientes con agitación y sensores de PH que controlan la velocidad de alimentación. (Degrémont, 1979; Lipesa, 1998; Metcalf & Eddy, Inc, 2003; Pérez García, Daniel, 2012; Sette Ramalho, Rubens, 2006)1, 5, 6, 7, 8]

- **Ácido sulfúrico:** es el reactivo más utilizado para la neutralización de los flujos alcalinos, por su coste, competitivo respecto a otros agentes neutralizantes, y su fácil manipulación. En cuanto al comportamiento químico, es de resaltar el carácter corrosivo que presenta a bajas concentraciones, aunque puede ser almacenado en tanques de acero al carbono, cuando se encuentra a altas concentraciones, así como la formación de precipitados con metales alcalino-térreos.
- **Ácido clorhídrico:** este reactivo neutralizante de flujos residuales alcalinos, se caracteriza por su coste, superior al anterior, una corrosividad alta a cualquier concentración y la posibilidad de formación de gases tóxicos en las reacciones donde interviene.
- **Gases de combustión:** Estos gases, con un contenido de dióxido de carbono (CO_2) de alrededor del 15 %, en contacto con agua, forma ácido carbónico (H_2CO_3), utilizable para neutralizar sustancias básicas. El proceso consiste en hacer burbujear los gases en el flujo residual líquido o mediante la utilización de una columna de relleno, como los anillos Raschig. Un aspecto importante es que solo logra una disminución del PH del

efluente hasta valores próximos a $PH = 6$ por lo que evita el riesgo de corrosión de los materiales y equipos del sistema de neutralización por altas dosis suministradas al sistema. (Degrémont, 1979; Lipesa, 1998; Metcalf & Eddy, Inc, 2003; Pérez García, Daniel, 2012; Sette Ramalho, Rubens, 2006)

1.2.1.2. Coagulación.

Las partículas que forman la turbiedad y el color de las aguas naturales, poseen cargas eléctricas que normalmente son negativas, pero como también existen cargas eléctricas positivas, se puede afirmar que el agua y las soluciones son eléctricamente neutras. Las cargas eléctricas de las partículas generan fuerzas de repulsión entre ellas, por lo cual se mantienen suspendidas y separadas en el agua. Es por esto que dichas partículas no se sedimentan.

Coagulación viene de la palabra latina coagulare que significa aglomerarse.

Mediante el proceso de coagulación se neutraliza la carga eléctrica del coloide anulando las fuerzas electrostáticas repulsivas, esta neutralización suele realizarse aplicando al agua determinadas sales de aluminio o hierro (coagulantes); de forma que los cationes trivalentes de aluminio o hierro neutralizan las cargas eléctricas negativas que suelen rodear a las partículas coloidales dispersas en el agua para formar agregados más grandes llamados flóculos o micro-flóculos (ver Figura 1). Se habla de tiempos de coagulación menores de un minuto, ya que si esta mezcla rápida se prolonga por tiempos mayores se puede correr el riesgo de destruir las partículas más grandes que hayan podido formarse. El mecanismo de la coagulación se puede resumir en dos pasos:

- 1- Neutralización de carga: esto corresponde a la desestabilización o reducción de las cargas eléctricas que tienen un efecto de repulsión en los coloides.
- 2- Agregación de las partículas.

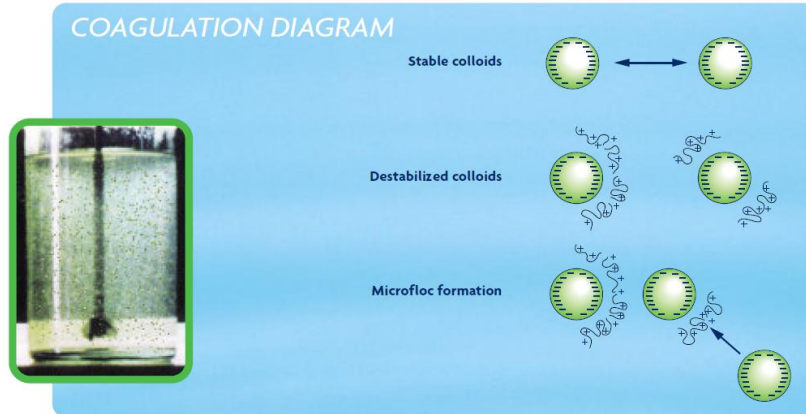


Figura 1. Diagrama del proceso de coagulación.

Desde el punto de vista electrostático, el propósito de la coagulación es reducir el potencial zeta por adición de iones específicos e inducir la desestabilización de las partículas para aglomerarlas. Esta desestabilización es esencialmente la neutralización de la carga eléctrica presente en la superficie de la partícula facilitando así la aglomeración de los coloides.

La adición de un coagulante neutraliza las cargas, produciendo un colapso de la “nube de iones” que rodean los coloides de modo que se puedan aglomerar (ver Figura 2).

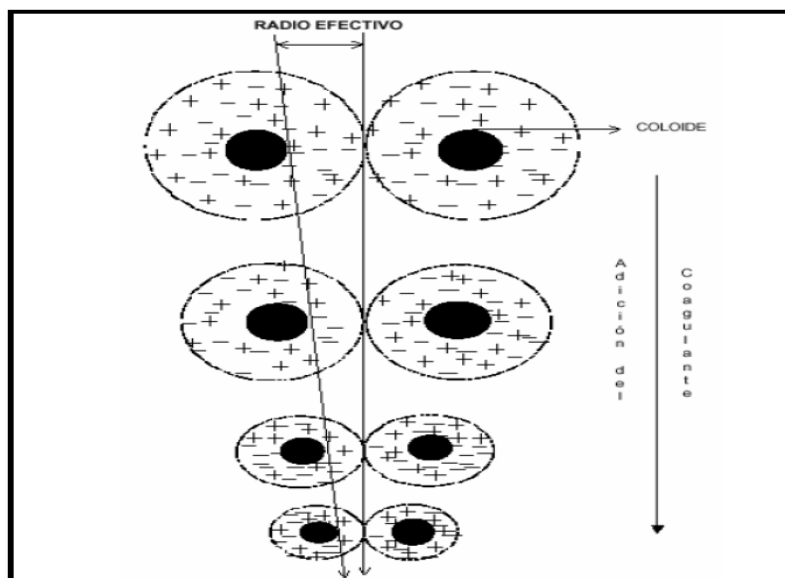


Figura 2. Neutralización de la nube de iones que rodean los coloides.

Durante el proceso de coagulación en las aguas naturales se distinguen 5 fases:

- Hidrólisis de los coagulantes y desestabilización de las partículas existentes en la suspensión.
- Precipitación y formación de componentes químicos que se polimerizan.
- Adsorción de las cadenas poliméricas en la superficie de los coloides.
- Adsorción mutua entre los coloides.
- Acción de barrido.

Factores que influyen en el proceso de coagulación.

- PH: es un factor crítico en el proceso de coagulación. Siempre hay un intervalo en el que un coagulante específico trabaja mejor, que coincide con el mínimo de solubilidad de los iones metálicos del coagulante utilizado. (Siempre que sea posible, la coagulación se debe efectuar dentro de esta zona óptima de pH, ya que podría incurrir en un gasto excesivo de producto químico, sin que esto representara una mejora en el rendimiento de la planta).
- Grado de agitación: Para que la coagulación sea óptima, es necesario que la neutralización de los coloides sea total antes de que comience a formarse el flóculos o precipitado. Por lo tanto, al ser la neutralización de los coloides el principal objetivo que se pretende en el momento de la adición del coagulante, es necesario que este se difunda con la mayor rapidez posible, ya que el tiempo de coagulación es muy corto (1 minuto).
- Tipo y concentración del coagulante: Los coagulantes más utilizados son las sales de aluminio y de hierro.

Dicho esto, en lo adelante el término **Coagulación** lo denominaremos como: proceso de formación de pequeñas partículas gelatinosas mediante la adición de un coagulante al agua y la aplicación de energía de mezclado, que desestabiliza las partículas suspendidas por neutralización de las cargas de coloides cargados negativamente, para formar agregados más grandes llamados flóculos o micro-

flóculos. Comienza en el mismo instante en que se agrega el coagulante y dura solo fracciones de segundo. (Ghafari, S., Abdul, H., Hasnain, M., & Akbar, A., 2008).

1.2.1.3. Floculación.

La floculación es el fenómeno por el cual las partículas ya desestabilizadas se agrupan, chocando unas con otras para formar coágulos mayores, estos agregados de mayor tamaño se denominan “flóculos”, los cuales sedimentan por gravedad. Es causada porque cuando las partículas se acercan predominan atracciones electrostáticas tipo Van der Waals sobre las fuerzas de repulsión. Este proceso químico tiene lugar al adicionar sustancias denominadas floculantes y se estimula por medio de un mezclado suave. El tamaño de los flóculos que resultan de este proceso facilita su decantación y posterior remoción. En la Figura 3 se muestra un esquema ilustrativo del proceso de floculación.

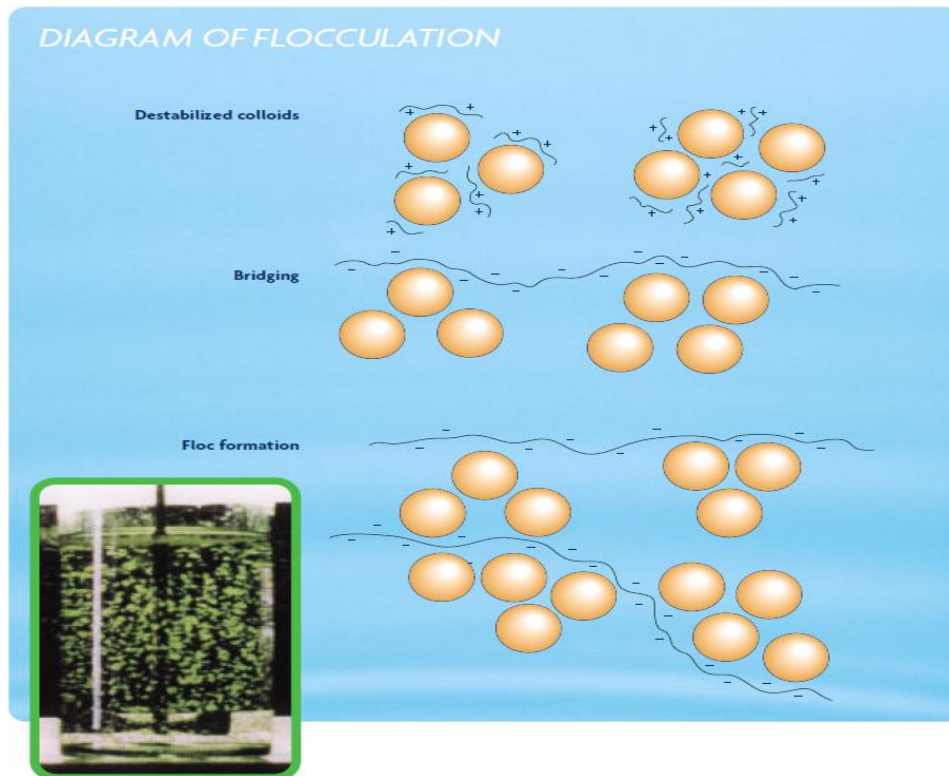


Figura 3. Esquema ilustrativo del proceso de floculación.

Factores que influyen en el proceso de floculación:

- Coagulación previa lo más perfecta posible.
- Agitación lenta y homogénea: La floculación es estimulada por una agitación lenta de la mezcla puesto que así se favorece la unión entre los flóculos. Un mezclado demasiado intenso no interesa porque rompería los flóculos ya formados.
- Temperatura del agua: La influencia principal de la temperatura en la floculación es su efecto sobre el tiempo requerido para una buena formación de flóculos. Generalmente, temperaturas bajas dificultan la clarificación del agua, por lo que se requieren períodos de floculación más largos o mayores dosis de floculante.
- Características del agua: Un agua que contiene poca turbiedad coloidal es, frecuentemente, de floculación más difícil, ya que las partículas sólidas en suspensión actúan como núcleos para la formación inicial de flóculos.
- Tipos de floculantes.
Según su naturaleza pueden ser:
 - Minerales: por ejemplo la sílice activada. Se le ha considerado como el mejor floculante capaz de asociarse a las sales de aluminio. Se utiliza sobre todo en el tratamiento de agua potable.
 - Orgánicos: son macromoléculas de cadena larga y alto peso molecular, de origen natural o sintético.

En lo adelante, el término **Floculación** lo denominaremos como: es el proceso químico por el cual se añade un producto floculante que promueva la aglomeración de las partículas coloidales que han sido sometidas previamente a un proceso de coagulación, mediante un mecanismo de formación de puentes químicos o enlaces físicos que se estimula por medio de un mezclado suave donde, a través de la interacción con el floculante las partículas se aglomeran formando complejos o conjuntos de partículas de mayor tamaño y peso molecular,

dando como resultado que sean capaces de sedimentar. (Pérez García, Daniel, 2012; SNF Floerger, 2014)

1.2.1.4. Flotación.

El proceso de flotación es un método de separación sólido-líquido y líquido-líquido basado en la diferencia de densidades entre las dos fases involucradas, en esencia, es semejante a la sedimentación ya que se rige bajo las mismas leyes y principios físicos. Es decir, la velocidad de ascensión o flotación es equivalente a la velocidad de sedimentación pero en sentido contrario.

Se dice que ocurre de forma natural cuando la fuerza que provoca la ascensión de la partícula, de manera dominante, es la ejercida por la gravedad. En el caso de la flotación forzada, además de la fuerza de gravedad, se utiliza la introducción de burbujas en medio acuoso que, al interactuar con la partícula a separar, incrementan la velocidad de ascensión natural debido a un aumento en la diferencia de densidades entre las fases.

La forma de generación e introducción de estas burbujas ha permitido clasificar los sistemas de flotación en:

- Flotación a presión atmosférica.
- Flotación con aire disuelto.
- Flotación con aire disperso.
- Electro-flotación.
- Flotación al vacío.

De estos sistemas, el más empleado en el tratamiento de aguas residuales, tanto en refinerías de petróleo como en otras industrias, es la flotación con aire disuelto (DAF, por sus siglas en inglés, Dissolved Air Flotation), por lo cual, un gran número de investigaciones se han desarrollado para explicar los fenómenos que en ella prevalecen.

En los sistemas de flotación por aire disuelto (DAF), independiente de los equipos (fabricante o modelo), el proceso de flotación puede resumirse en tres etapas:

- **Presurización o disolución del aire en el agua:** el elemento más importante en esta etapa es el aire. Para lograr su disolución en el agua, se emplea un tanque saturador que cuenta en su interior con un sistema de empaques (generalmente, anillos Rashig, Pall, etc.) en el cual se introduce aire y agua. Esta mezcla gas-líquido, se somete a presiones que oscilan entre 3,5 – 6,5 kgf/cm² con lo cual se logra la transferencia de masa entre ambas fases, dicho en otras palabras, se disuelve el aire en el agua creando una mezcla líquida sobresaturada, en la que, el aire que se encuentra en exceso cambiará de fase al ser despresurizado y formará miles de pequeñas burbujas. El tamaño de las burbujas depende, principalmente, de la presión de disolución del aire en el agua.
- **Generación e introducción de las burbujas en la fase acuosa:** las burbujas se generan disolviendo el aire en el agua a presiones elevadas e inyectando la mezcla en la celda de flotación por medio de boquillas, válvulas reductoras de presión, de aguja, etc. De manera general, el proceso de generación de las burbujas se divide en (a) nucleación, que consiste en la formación del núcleo de la burbuja, provocada por un cambio brusco de presión en la salida de la boquilla o válvula y (b) crecimiento, que inicia una vez formado el núcleo de la burbuja.
- **Interacción burbuja-partícula (sólido, aceite, etc.):** el contacto entre la burbuja y la partícula puede darse por diferentes mecanismos y cada uno de ellos depende de la naturaleza de la partícula, éstos son: entrapamiento de la burbuja recién formada dentro de la estructura de la partícula, crecimiento del núcleo de la burbuja en el interior de la partícula, colisión y adhesión entre la burbuja y la partícula e interacciones entre las cargas eléctricas de las superficies de la burbuja y de la partícula.

Según la bibliografía consultada, para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con hidrocarburos, existen varios modelos de equipos de flotación por aire disuelto (DAF) pero básicamente, se pueden agrupar en dos tipos: Flotadores rectangulares horizontales y Flotadores circulares de fondo cónico como se muestran en la Figura 4. (Pérez García, Daniel, 2012)



Figura 4. Tipos de flotadores por aire disuelto.

Factores que influyen en el correcto funcionamiento del sistema de flotación por aire disuelto:

- La concentración y naturaleza de los sólidos en suspensión e hidrocarburos presentes en el agua residual.
- Correcto funcionamiento de los procesos de coagulación-floculación.
- Caudal de agua residual a tratar.
- Correcto control y funcionamiento del proceso de saturación agua-aire. (cantidad de aire añadido según relación aire/sólidos, mantener control de nivel y presión en el tanque saturador, caudal de agua a recircular al sistema de saturación).
- Tiempo de retención del agua en el flotador (entre 20 – 30 minutos)
- Condiciones de presión y temperatura en el flotador (distribución homogénea de burbujas de aire de pequeño tamaño, evitar formación de turbulencias).

- Extracción continua de la capa de espuma sobrenadante.
- Purgas periódicas del lodo sedimentado en el fondo del flotador.
- Trabajo continuo del flotador. (evitar paradas y arranques a intervalos).

Cuando se plantea un problema de flotación, es conveniente realizar ensayos previos, a escala de laboratorio o a escala semi-industrial empleando para ello los equipos de prueba “Flottatest” o plantas pilotos que se muestran en la Figura 5. (Degrémont, 1979; Orchidis, 2014; Pérez García, Daniel, 2012)

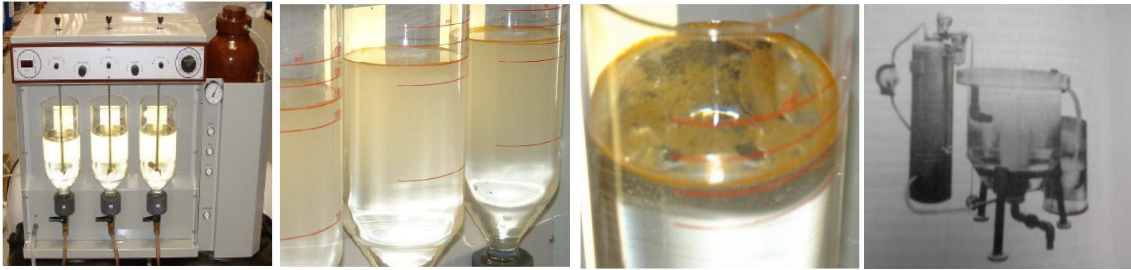


Figura 5. Equipo “Flottatest” y planta piloto.

Estos equipos permiten el estudio de los procesos de flotación por aire disuelto de aguas de proceso o residuales, con los que se puede determinar cuáles son las condiciones óptimas para la eliminación de determinados contaminantes de interés, según los factores que interfieren en el proceso (como se indicó anteriormente) y se pueden emplear para establecer la eficiencia de distintos productos químicos como coagulantes y floculantes y su dosis óptima. De esta manera se puede optimizar las características del tratamiento necesario para la eliminación de un determinado contaminante en una unidad de flotación por aire disuelto.

1.2.1.5. Sedimentación.

La sedimentación consiste en la remoción de partículas más pesadas que el agua por acción de la fuerza de gravedad. Mediante este proceso se eliminan materiales en suspensión empleando un tiempo de retención adecuado. Estos

sólidos están constituidos generalmente por arenas, limos y coloides agrupados mediante las etapas anteriores de coagulación y floculación.

La mayor parte de las sustancias en suspensión en las aguas residuales no pueden retenerse, por razón de su finura o densidad, en las rejillas, desarenadores y cámaras de grasa, ni tampoco pueden separarse mediante flotación por ser más pesadas que el agua.

La reducción de la velocidad de corriente por debajo de un determinado valor, (en función de la eficiencia deseada en la sedimentación), es el fundamento de la eliminación de un 50 a 60 % de las materias en suspensión del influente. Al depositarse estas partículas en el fango, arrastran en su caída una cierta cantidad de bacterias, con lo que se alcanza también, en este tipo de tratamiento, una reducción de la DBO y una cierta depuración biológica.

Sirven como sedimentadores todos los depósitos (normalmente circular o rectangular) que sean atravesados con una velocidad suficientemente lenta y de forma adecuada por el agua a depurar donde se deja reposar durante varias horas. En este tiempo, los sólidos de mayor peso y tamaño se depositan en el fondo de la instalación formando lo que llamaremos fangos o lodos. (Pérez García, Daniel, 2012)

1.2.2. Productos empleados en el tratamiento Físico-Químico de aguas residuales.

1.2.2.1. Coagulantes convencionales.

Los coagulantes más comunes que se usan en el tratamiento de aguas son compuestos inorgánicos de aluminio o hierro como el sulfato de aluminio, aluminato de sodio, sulfato ferroso, sulfato férrico y cloruro férrico [10]. Cada coagulante tiene un rango específico de pH donde tiene la mínima solubilidad y ocurre la máxima precipitación dependiendo, también, de las características

químicas del agua cruda. Con excepción del aluminato de sodio, estos coagulantes son sales ácidas que disminuyen el pH del agua. Por esta razón y dependiendo del agua a tratar, es necesario agregar un álcali como cal, soda ash o soda cáustica. A continuación se indican las dosis recomendadas de algunos de los coagulantes que se emplean con mayor frecuencia en el tratamiento de aguas residuales generadas en refinerías de petróleo.

- **Sulfato de aluminio (también conocido como sulfato de alúmina) ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).** Para obtener una buena coagulación con este reactivo se debe trabajar en un rango de PH entre 5-7.5 y una dosis entre 100 a 300 g/m³, la cual se debe ir corrigiendo en dependencia de la calidad del agua residual a tratar y de la disposición final de la misma.
- **Sulfato ferroso (FeSO_4).** Puede obtener una buena coagulación cuando se emplea en un rango de pH cercano a 9,5 y aplicando una dosis de 200 a 400 g/m³ de reactivo comercial $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$.
- **Sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).** El rango de pH para una buena coagulación debe estar entre 4 y 7, y mayor de 9. Las dosis recomendadas oscilan entre 10 a 150 g/m³ de reactivo comercial $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
- **Cloruro férrico (FeCl_3).** Con un rango de pH entre 4 y 6, y mayor de 8 y una dosis de 5 a 160 g/m³ de reactivo comercial $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se puede obtener una buena coagulación.

1.2.2.2. Coagulantes alternativos (PAC`s).

En los últimos 25 años se ha desarrollado una nueva generación de coagulantes inorgánicos prepolimerizados tales como PAC`s, los cuales se comportan diferentes a los coagulantes convencionales en el proceso de clarificación debido a sus características de especiación química (Ye, C., Wang, D., Shi, B., & Yu, J., 2007). Los PAC`s tienen diferentes fases sólidas en las reacciones hidrolíticas respecto a los coagulantes convencionales: los flóculos de PAC`s tienden a ser grupos de pequeñas esferas y/o estructuras tipo cadena con tamaño menor a 25

mm, mientras que los flocúlos de sulfato de aluminio son usualmente estructuras esponjosas y porosas con tamaño de 25 a 100 mm (Van Benschoten, J.E. & Edzwald, J.K., 1990). Esta diferencia estructural hace que los PAC's produzcan una menor turbiedad en suspensión que el sulfato de aluminio. Los PAC's contienen una gama de especies hidrolíticas de Al(III) preformadas de calidad superior y poseen una estructura que es bastante estable ante hidrólisis posteriores, que contribuye a su mayor eficiencia de coagulación; se consideran más eficientes que el sulfato de aluminio dadas las ventajas de menor producción de lodos y la menor dependencia de la temperatura y el pH. Sin embargo, su eficiencia también se ve afectada por algunos parámetros como la composición del agua cruda y las condiciones de operación específicas. (Bochkarev, G.R., Kurbatov, P.V., & Kondrat'Ev, S.A., 2003; Shen, Yh. & Dempsey, B., 1998; Sinha, S., Yoon, Y., Amy, G., & Yoon, J., 2004)

Estos coagulantes alternativos son usados exitosamente en procesos de tratamiento físico-químicos de aguas residuales debido a su desempeño superior en la remoción de materia orgánica y partículas en suspensión y su capacidad de garantizar un proceso con mínima variación y menor costo de operación que cuando se usan los coagulantes convencionales influenciado por la disminución de la dosis de aplicación.

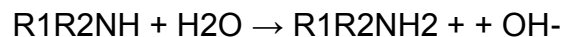
Actualmente, existen referencias en la literatura sobre resultados comparativos del funcionamiento de procesos donde se haya remplazado el sulfato de aluminio por un PAC. (Ghafari, S. et al., 2008; Mccurdy, K., Carlson, K., & Gregory, D., 2004; Romero, C., Solórzano, R., Abreu, O., Brizuela, L., & Pérez, Z., s. f.; Zouboulis, A., Traskas, G., & Samaras, P., 2008)

1.2.2.3. Productos Floculantes.

Seguido a la aplicación del agente coagulante se utiliza un agente floculante para aumentar el tamaño del flocúlo y lograr una mejor precipitación en los procesos de

flotación. Los principales productos químicos empleados para la floculación en plantas de tratamiento de refinerías de petróleo son:

- **Sílice Activa.** Algunos compuestos inorgánicos pueden ser polimerizados en agua para formar polímeros floculantes. Este es el caso de la sílice activa que presenta una alta efectividad como auxiliar del tratamiento con Alumbre, usando un 7 a 11% con respecto a éste. La sílice (H_4SiO_4) está inicialmente en estado soluble y sin carga. Lo que hace es reaccionar con los iones metálicos del coagulante. Se forman unos polímeros que acrecientan el poder coagulante y floculante del propio reactivo metálico.
- **Polielectrólitos:** son grandes moléculas orgánicas solubles en agua, formadas por bloques denominados monómeros, repetidos en una cadena larga. Aquellas que tienen una carga positiva son catiónicas y las que tienen una carga negativa son aniónicas. Estas moléculas reaccionan con el material coloidal en el agua neutralizando la carga o enlazando partículas individuales para formar flóculos.
- **Polielectrólitos Catiónicos:** Son poli-aminas que se hidrolizan en agua como sigue:



Puesto que la hidrólisis da OH^- , a PH alto se fuerza la reacción a la izquierda y transforma el polímero en no iónico.

- **Polielectrólitos Aniónicos:** son copolímeros de acrilamida y ácido acrílico. De forma semejante, los polímeros aniónicos incorporan a su estructura un grupo carboxilo que en agua se ioniza del siguiente modo:



Un pH bajo fuerza la reacción a la izquierda y transforma el polímero aniónico en no iónico.

Según esto, generalmente se usan los polímeros catiónicos a bajos PH y los aniónicos a altos PH. Esto no significa que en caso contrario dejen de funcionar, lo que ocurre es que se transforman en no iónicos, lo que hará variar en cierto modo su efectividad en el tratamiento concreto a que se aplican. (Camacho, Fernando & Leal, Aniuska, 2011; Degrémont, 1979; Lipesa, 1998; Metcalf & Eddy, Inc, 2003; Pérez García, Daniel, 2012; Sette Ramalho, Rubens, 2006)

1.3. Prueba de Jarras.

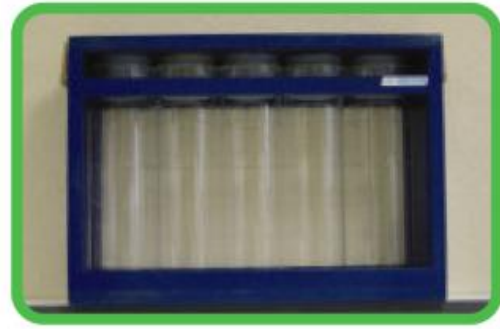
Un aspecto importante de los tratamientos físico-químicos es que los resultados obtenidos a nivel de laboratorio son extrapolables a escala industrial, a diferencia de la mayoría de los procesos químicos industriales. Esto permite que con un simple ensayo de laboratorio podamos controlar siempre las condiciones del agua de salida de la unidad de tratamiento aunque se produzcan variaciones en el agua de entrada, y por lo tanto en las características del tratamiento idóneo. El ensayo de tratabilidad más importante es la Prueba de Jarras o “Jar-Test”.

El aparato más común utilizado para las Pruebas de Jarras es un agitador múltiple de paletas aunque existen modelos manuales. En todos los casos permiten un estricto control sobre la agitación de varios vasos de precipitados al mismo tiempo (generalmente de 4 a 6), lo que hace posible la comparación de la eficacia de varios productos o de las diferentes dosis para el mismo producto.

Para el desarrollo de las pruebas se requiere de algunos materiales y utensilios de cristalería auxiliar, además es necesario contar con las técnicas de análisis y equipos para medir algunos parámetros de calidad del agua como por ejemplo: medidores de PH, Turbiedad, Color, SST, Alcalinidad, Aluminio Residual, entre otros. En la Figura 6 se muestra un ejemplo de algunos equipos floculadores o agitadores múltiples con los que se puede realizar las Pruebas de Jarras.



Automatic jar-test



Manual jar-test

Figura 6. Ejemplo de equipos necesarios para realizar las Pruebas de Jarras: Floculador Múltiple Programable de 6 plazas, Floculador Múltiple Manual de 5 plazas.

Además, para obtener una mayor información sobre el comportamiento de los productos evaluados durante las Pruebas de Jarras, es importante tomar notas sobre algunos aspectos visuales que pueden determinar el diseño de los equipos e instalaciones de tratamiento, como: tiempo de aparición del flóculo, tamaño del flóculo e índice de floculación de Willcomb (Ver Tabla 2).

Tabla 2. Criterio de evaluación visual de resultados de la Prueba de Jarra.

N°de índice.	Índice de Willcomb.
0	Flóculo coloidal. Ningún signo de aglutinación.
2	Visible. Flóculo muy pequeño, casi imperceptible.
4	Disperso. Flóculo bien formado pero uniformemente distribuido (sedimenta muy lentamente o no sedimenta).
6	Claro. Flóculo de tamaño relativamente grande pero que precipita con lentitud.
8	Bueno. Flóculo que deposita fácil pero no completamente.
10	Bueno. Flóculo que deposita fácil y completamente.

1.3.1. Metodología para las Pruebas de Jarras.

La implementación de las Pruebas de Jarras demanda de una planificación previa. Se requiere de un conocimiento a fondo de las características técnicas del producto y su futuro comportamiento para poder predecir el rendimiento en el proceso lo más cercano posible a la realidad, en condiciones de laboratorio.

En la Literatura se conocen varios procedimientos o metodologías de cómo aplicar las Pruebas de Jarras dependiendo del autor o la aplicación en que se basa el estudio, por lo que cada estudio de Prueba de Jarras es específico. En resumen, teniendo en cuenta la muy amplia gama de productos disponibles (más de 800), las Pruebas de Jarras a escala de laboratorio están diseñados para:

- Seleccionar el producto(s) que mejor se adapta para ser probado industrialmente.
- Proporcionar una estimación del rendimiento alcanzado: color, turbidez, sólidos suspendidos, DQO, etc.
- Dar una estimación de las dosis requeridas de coagulantes y floculantes.
- Determinación del orden más efectivo de adición de los diferentes productos químicos.
- Optimizar las condiciones de explotación industrial: puntos de inyección, niveles óptimos de mezcla, gradiente de velocidad y tiempo de mezcla.

En el Anexo 1 se muestra un ejemplo del procedimiento para realizar las Pruebas de Jarras. Es importante aclarar que las pruebas de laboratorio no son lo suficientemente exactas para extrapolar el rendimiento a escala industrial de forma precisa.

1.4. Muestreo de aguas residuales.

El objetivo de la toma de muestras es recoger una porción de material lo suficientemente pequeña como para ser fácilmente transportada al Laboratorio de Análisis para su investigación.

La muestra debe ser homogénea y representativa de las características medias del total del material muestreado. Esto supone que la concentración de cualquier componente en la muestra será idéntica (o razonablemente idéntica) a la existente en la masa global.

En el transcurso del transporte de la muestra desde el lugar de toma hasta el centro donde se practicarán los análisis, puede ocurrir que las características físico-químicas y microbiológicas de la muestra varíen. Esto debe evitarse en lo posible reduciendo al mínimo el tiempo transcurrido entre toma de muestra y determinación y/o empleando algún medio efectivo de preservación que no altere de forma perceptible su calidad.

Para realizar el muestro de aguas residuales es necesario elaborar un plan adecuado para la recolección de las muestras, conservación y traslado hasta el Laboratorio pertinente donde se realizarán los ensayos de los parámetros de interés. Es preciso considerar que existen diferentes clasificaciones para la forma de recolectar o tomar la muestra, estas son:

Muestra Instantánea o Aleatoria: Reflejan las características del cuerpo de agua, corrientes de proceso o del efluente en el momento de su captación. Se utiliza este método cuando:

- La corriente no fluye continuamente, por ejemplo: un efluente intermitente o un tanque que se vacía periódicamente.
- Las características de la corriente son relativamente constantes.
- Se desea analizar parámetros como gases disueltos, cloro residual, sulfuros, temperatura, análisis microbiológicos o cualquiera otra característica que puede cambiar durante el período de almacenamiento.
- Se observan descargas imprevistas.
- Lo exijan las normativas de control.

Muestra compuesta: Representan la característica promedio del cuerpo de agua, corriente o efluente durante el período de captación. Para la preparación de la muestra compuesta, se captan submuestras instantáneas durante el período que se requiere evaluar. Luego se debe establecer la proporcionalidad entre el caudal del efluente y el volumen de cada muestra individual. Se utiliza este método cuando:

- Se precisa obtener un valor medio de la contaminación en el período considerado, para ajustes en el control de procesos.
- Se requiere disponer de un valor medio para efectos administrativos.
- Se desea conocer el rendimiento del proceso de depuración.
- Cuando la muestra tiene sustancias que no se alteran por contacto con el aire.

1.4.1. Diseño del Muestreo.

Tiene como estrategia conocer previamente el patrón de comportamiento de generación del caudal del efluente, para establecer la cantidad de muestras y frecuencia del muestreo (intervalo entre las mismas). Las muestras se pueden captar del cuerpo de agua de varias formas: proporcional al caudal, a volumen constante u otros casos especiales, como por ejemplo, para las muestras compuestas cuando el flujo es intermitente, como en condiciones de bombeo y por carga donde las submuestras son captadas a intervalos de tiempo que son en función de la operación.

1.4.2. Manejo de Muestras.

A fin de obtener muestras representativas se deben tomar precauciones. Algunas de estas son:

- La muestra debe ser captada en un sitio donde el agua esté bien mezclada.

- En el caso de las canales, la muestra debería ser captada en el centro del canal, donde la velocidad es mayor y la posibilidad de que los sólidos hayan sedimentado es mínima.
- Si las muestras se van a captar en una válvula (llave), de una tubería, se debe dejar correr el agua al menos 5 minutos.
- Las muestras se deben almacenar asegurando que las características a ser analizadas no se alteren.

La captación de la muestra puede realizarse en forma manual o automática. La selección depende de cada caso en particular y está fundamentada en elementos como la posibilidad o no de instalación de equipos automáticos, el conocimiento previo de la variabilidad de las corrientes y los costos asociados, entre otros. Luego de la captación de las muestras, se debe adicionar los reactivos químicos pertinentes para su preservación y traslado al laboratorio, considerando: el tipo de envase, el volumen (ya que debe ser suficiente para realizar todos los ensayos requeridos) y el tiempo mínimo recomendado para el almacenamiento, como se muestra en el Anexo 2.

1.5. Herramientas estadísticas.

Diagrama de flujo.

El diagrama de flujo o diagrama de actividades es la representación gráfica del algoritmo o proceso. Se utiliza en disciplinas como programación, economía, procesos industriales y psicología cognitiva. Sus principales ventajas son:

- Favorecen la comprensión del proceso al mostrarlo como un dibujo. El cerebro humano reconoce muy fácilmente los dibujos. Un buen diagrama de flujo reemplaza varias páginas de texto.
- Permiten identificar los problemas y las oportunidades de mejora del proceso. Se identifican los pasos, los flujos de los re-procesos, los conflictos de autoridad, las responsabilidades, los cuellos de botella, y los puntos de decisión.

- Muestran las interfaces cliente-proveedor y las transacciones que en ellas se realizan, facilitando a los empleados el análisis de las mismas.
- Son una excelente herramienta para capacitar a los nuevos empleados y también a los que desarrollan la tarea, cuando se realizan mejoras en el proceso.
- Al igual que el pseudocódigo, el diagrama de flujo con fines de análisis de algoritmos de programación puede ser ejecutado en un ordenador.

Diagramas de barras

Un diagrama de barras, también conocido como diagrama de columnas, es una forma de representar gráficamente un conjunto de datos o valores y está conformado por barras rectangulares de longitudes proporcionales a los valores representados.

Conclusiones Parciales.

1. Los residuales que se generan en una refinería de petróleo se encuentran entre los residuales industriales que mayores daños ocasionan al ecosistema.
2. Para lograr un correcto tratamiento de los residuales industriales garantizando una disposición final amigable con el medio ambiente se requiere que los sistemas de tratamiento sean objeto de estudio y seguimiento sistemático que permitan mantener su disponibilidad y su eficiencia.
3. Para un buen funcionamiento de los tratamientos físico-químicos las dosis de reactivos deben ser ajustadas sistemáticamente a las características del residual que se trata.
4. Cuando se usa el sulfato de aluminio como coagulante se debe mantener un control estricto del PH, los aumentos de este en el residual demandan mayores dosis de coagulante para su tratamiento.
5. Los parámetros de calidad de los residuales que entran y salen de los procesos de tratamiento físico-químicos deben ser objeto de constante seguimiento y las desviaciones deben ser corregidas oportunamente.

Capítulo 2: Descripción de la PTR.

2.1. Descripción de la Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos”.

La Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos” se encuentra localizada en la provincia de Cienfuegos en la Zona Industrial No. 3, Finca Carolina, al noroeste de la ciudad de Cienfuegos. Se ubica en el sector costero NW de la parte Norte de la Bahía de Cienfuegos, la cual se localiza en la zona sur-central de Cuba (específicamente entre los 22°4' y 22°11' LN y los 80°24' y 80°33' de LW (ver Figura 7). Su construcción se remonta a la década de los años 80 del siglo XX.



Figura 7: Ubicación de la Refinería Camilo Cienfuegos.

Sus instalaciones abarcan un área aproximada de 3 millones de m² (300 ha) y desde su arrancada en marzo de 1991 hasta su paralización en enero de 1995 la

planta procesó alrededor de 1,3 millones de toneladas de diferentes tipos de crudo y a partir de ese mismo año hasta el 2007 se mantuvo realizando actividades de comercialización de combustibles por lo que el flujo de los efluentes y concentración de los contaminantes disminuyen.

Durante el año 2007 la Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos” es sometida a un proceso de reactivación con el fin de refinar crudo venezolano (mezcla de Mesa-30 con Merey-16).

En este mismo año la PTR se somete a un proceso de mantenimiento general, para crear las condiciones que garanticen el tratamiento de grandes volúmenes de residuales con mayor contaminación que los recibidos hasta el momento.

En el año 2008 con la arrancada de la planta de destilación comienza la refinación de crudo venezolano y paulatinamente se comienzan a incorporar a operación la planta reformadora de gasolina (sección 200), la hidrofinadora de diesel (sección 300) asociada a la Planta de aminas, la fraccionadora de gases (sección 400), el endulzamiento de Jet-A1 (Merox); cada una con sus aportes al sistema de residuales, lo cual unido a los residuales resultantes de los procesos auxiliares y demás actividades de la empresa, demandaron el tratamiento de mayores cantidades de residuales cuyas características se comportaron diferente a las tenidas en cuenta en las bases de diseño por las cuales se construyó la planta.

Misión

Operar de forma segura y competitiva un sistema de refinación y suministro de derivados de petróleo y gas, para el mercado nacional e internacional, con un capital humano comprometido y competente, alta responsabilidad social y ambiental, contribuyendo al desarrollo de los países del ALBA.

Visión

Ser una empresa de clase mundial en el campo de la refinación de hidrocarburos y el suministro de gas, reconocida por su alto compromiso ambiental y su contribución al desarrollo sustentable de nuestros pueblos.

2.2. Descripción general de la Planta de Tratamiento de Residuales (PTR).

La Planta de Tratamiento de Residuales (en lo adelante PTR) pertenece a la Empresa Mixta Cuvempetrol S.A y se encuentra ubicada dentro de los límites de la Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos” en la ciudad de Cienfuegos, Cuba.

La PTR ocupa las áreas comprendidas entre los bloques 1, 4, 24 y 25 como se puede observar en el Anexo 3. Las instalaciones de captación, almacenamiento y bombeo de las aguas residuales están localizadas en las áreas de los bloques 4, 24, 25 y las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales se encuentran localizadas en el área que comprende el bloque 1 con una extensión aproximada de 240 000 m² (300 m X 800 m). (Pérez García, Daniel, 2012)

La PTR de la Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos” fue diseñada por el instituto de proyectos de Gorki GORKGIPRONEFTEKHIM, de la desaparecida URSS. La construcción se desarrolló entre los años 1980 hasta 1989 en que las obras quedaron paralizadas debido a la caída del campo socialista y la retirada de la asesoría soviética. A partir de 1989 comenzaron a operar las instalaciones correspondientes al tratamiento físico (sedimentadores de arena, separadores de aceite API y homogenizadores) y el tratamiento físico-químico (DAF). Todas las instalaciones del Sistema de Agua de Lastre y las de tratamiento secundario o biológico del I y II Sistema se encuentran en la actualidad fuera de servicio, pues solo se realizó la construcción de las obras civiles pero no se llegaron a terminar debido a la retirada del personal técnico soviético y las limitaciones económicas que impuso al país el período especial.

La PTR está compuesta por tres bloques principales denominados: I Sistema, II Sistema y Sistema de Agua de Lastre, que poseen un diseño de forma similar con un tratamiento primario (físico y físico-químico), un tratamiento secundario (sistema biológico convencional por cieno activado para el caso del I y II Sistema), un tratamiento terciario (filtración, desinfección) y una laguna de estabilización común para el control final de los vertimientos. En la Figura 8 se muestra una representación del área que ocupan las instalaciones de tratamiento.

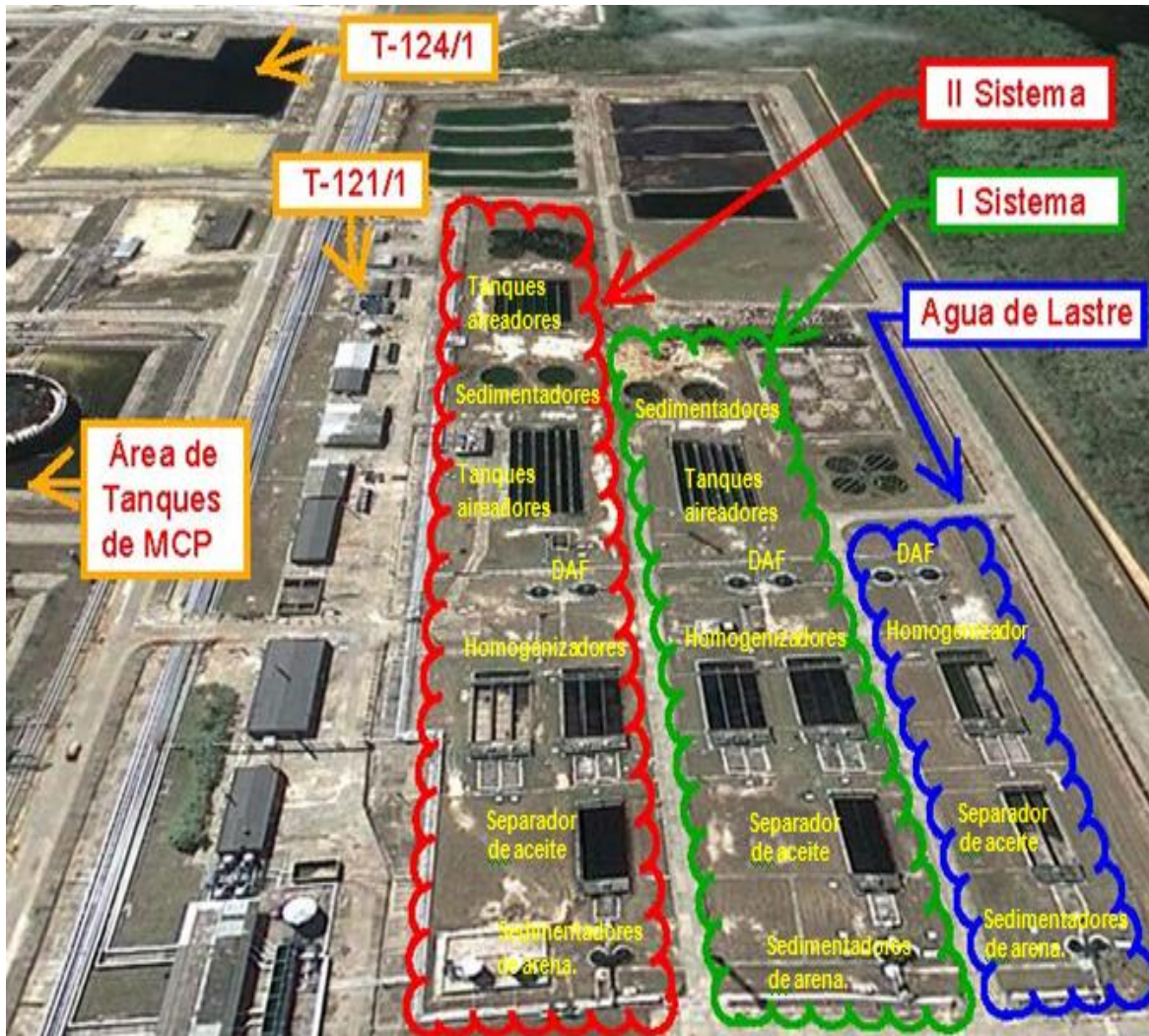


Figura 8: Esquema de los sistemas de tratamiento de residuales en la PTR.

Para lograr la eficiencia del tratamiento y la calidad de las aguas resultantes de estos, el diseño de la planta prevé tratar por separado los efluentes de la siguiente forma:

- Los efluentes industriales pluviales de I sistema, generalmente el más limpio.
- Los efluentes industriales pluviales de II sistema, a los cuales se unen los residuales químicos, como las sosas gastadas resultantes de los procesos de lavado, por esta razón suele ser el más contaminado.

El tratamiento de los residuales se realiza actualmente en dos etapas fundamentales:

1. Tratamiento físico: Mediante este los efluentes industriales pluviales son separados de la mayor cantidad de materias en suspensión y derivados del petróleo que arrastran consigo, solamente por diferencia de densidades.

Componentes de este tratamiento:

- Separadores de arena.
- Separadores de aceite.
- Sedimentadores de balance.

2. Tratamiento físico-químico: Consiste en la separación de la materia en suspensión y derivados del petróleo que aún persisten en el residual, esto se logra con la adición de $Al_2(SO_4)_3$ (Sulfato de aluminio) como reactivo coagulante y la aplicación de un sistema de flotación por aire disuelto.

Componentes de este tratamiento:

- Canales Mezcladores.
- Flotadores.
- Bombas dosificadoras.
- Tanques de presión.
- Compresor de aire.
- Bombas de recirculación
- Tanques de preparación y almacenamiento de sulfato de aluminio.

Posterior al tratamiento físico-químico el residual debía continuar a un tratamiento biológico convencional, pero como se explicó anteriormente sus instalaciones no están concluidas, por lo que el efluente residual es desviado y sometido a un proceso de filtración, que tiene lugar en filtros de tres cámaras que contienen como material filtrante arena de cuarzo.

Posteriormente, la biodegradación de la materia orgánica presente aun en los efluentes tratados se completa de manera natural en la laguna de estabilización (también llamada laguna de oxidación o laguna biológica).

2.2.1. Tratamiento físico – químico de la PTR.

El tratamiento físico-químico está integrado por canales de mezcla (Parshall) y flotadores por aire disuelto (DAF) con sus sistemas de recirculación de agua saturada con aire y las estaciones de preparación, almacenamiento y dosificación de reactivos químicos que son comunes para todos los sistemas de tratamiento.

Todas las instalaciones de tratamiento físico-químico del I y II Sistema poseen más de 20 años de operación por lo que presentan problemas de funcionamiento ocasionados por el desgaste o deterioro de los equipos y variaciones de diseño introducidas en el esquema tecnológico original, requeridas por la incorporación de nuevos efluentes con mayor grado de contaminación para los que los sistemas de tratamiento físico-químico no cuenta con los procesos adecuados para su solución.

2.2.2. Diagrama de flujo del tratamiento físico-químico de la PTR.

El proceso comienza con la entrada de agua residual proveniente del proceso de tratamiento físico, al canal de mezcla (Parshall), donde se le adiciona el sulfato de aluminio (alúmina) en disolución a un flujo previamente establecido. En la canal de mezcla se produce la coagulación del efluente residual debido a la mezcla con la alúmina y a la forma de la estructura del canal (proceso explicado en el Capítulo I).

Luego, el efluente entra por la parte inferior al Flotador (DAF, flotación por aire disuelto) donde los coágulos que se han formado previamente interactúan con las

burbujas de aire que vienen en ascenso, que han sido introducidas al flotador mediante el sistema de saturación (agua-aire). Debido a esta interacción se forman aglomerados que constituyen flóculos de gran tamaño que ascienden a la superficie del flotador formando una capa espumosa o gelatinosa (compuesta por hidróxido de aluminio precipitado, sólidos o materia en suspensión, grasas, aceites, productos derivados del petróleo, entre otros compuestos). Esta nata gelatinosa se extrae de la superficie mediante una pala mecánica que es accionada por un motor que posee un reductor de velocidad para garantizar un movimiento lento y que no impida la formación de la espuma. El flotador posee un foso central donde se acumulan los sedimentos petrolizados que deben ser extraídos periódicamente mediante una válvula colocada en un registro al lado del flotador que envía el lodo petrolizado a gravedad hasta las piscinas acumuladoras de lodo (T-121/32).

El agua clarificada de la parte intermedia del flotador pasa a través de las aberturas de la pared perimetral interna del flotador y asciende por los canales que esta forma con la pared exterior del flotador para rebosar a la canal de salida circular ubicada en la parte superior. Desde aquí, el agua se conduce a gravedad por un canal de hormigón que posee una derivación, donde se desvía una parte del agua (50 % con respecto al flujo de agua que sale del canal de mezcla) y se envía a la estación de bombeo de recirculación, el resto del agua pasa a la estación de bombeo de agua del sistema de filtración.

El agua de reciclo se bombea a 4 – 5 Kgf/cm² hacia los tanques de saturación donde se le inyecta aire a una presión de 7 kgf/cm² (el flujo de aire debe inyectarse a una razón del 3 al 5 % del flujo de agua de entrada al flotador, según lo establecido en el reglamento técnico del proyecto original). Dentro del tanque se produce la mezcla del agua con aire durante un tiempo de residencia de aproximadamente 4 o 5 minutos. Luego el agua saturada se inyecta por el fondo al flotador a presión atmosférica, esta diferencia de presión permite que el aire comprimido en el agua se libere en forma de micro burbujas dentro del flotador.

La preparación, almacenamiento y dosificación de la alúmina se realiza en la estación de bombeo de productos químicos (T-121/2), mediante los procedimientos de trabajo establecidos en la planta.

En el Anexo 4, se muestra el Diagrama de Flujo del tratamiento físico-químico de la PTR. (Pérez García, Daniel, 2012)

2.2.3. Descripción de las instalaciones del tratamiento físico-químico:

- **Canal Mezclador (Tipo: Parshall):** consiste en una estructura de hormigón armado recubierto en su interior por planchas de acero al carbono, es del tipo canal Parshall. Está concebido para lograr la mezcla del efluente residual que sale de los Homogenizadores con el agente coagulante [sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$)] y el agente neutralizante [sosa calcinada (NaOH), actualmente fuera de servicio]. Posee una profundidad de 0,9 metros y una longitud de 13,63 metros mientras que su ancho es variable entre 0,4-0,9 metros.
- **Estación de Bombeo de Reactivos Químicos:** Se encuentra dividida en dos partes principales: Estación de preparación y almacenamiento de reactivos y la Estación de dosificación de reactivos químicos.
 - Preparación y almacenamiento de coagulante: Para la preparación del agente coagulante (sulfato de aluminio) está previsto un depósito de disolución de hormigón armado macizo que posee: 3 metros de longitud, 2 metros de ancho y 1,7 metros de profundidad. Para lograr disolver el sulfato de aluminio granular, en los 10 m^3 de capacidad del depósito, está colocado en la parte inferior a una distancia de 0,5 metros del fondo, un tubo de distribución de acero inoxidable perforado para suministrar aire a presión y agitar la mezcla intensamente (flujo de aire necesario: 15 litros/segundo por m^2 de superficie), además dispone de una línea de agua para preparar la disolución al 30 %. Existe además dos depósitos de

almacenamiento de sulfato de aluminio de 9 metros de longitud, 6 metros de ancho y 3 metros de profundidad cada uno.

Para el trasiego del depósito de preparación al depósito de almacenamiento está previsto dos bombas centrífugas (P-121/2-1326 y P-121/2-1326 A) de 9 m³/h de capacidad cada una. El depósito de almacenamiento dispone de una línea de agua técnica para rebajar la concentración de la disolución desde el 30 % hasta el 10 % (por diseño). La disolución se debe mantener en agitación permanente mediante el sistema de tubos distribuidores perforados de acero inoxidable por donde se suministra aire para mantener la mezcla homogénea y evitar la sedimentación del sulfato de aluminio y los cambios de densidad de la disolución dentro del depósito. Los depósitos de almacenamiento poseen indicadores de nivel con señal a la sala de control de los operadores que permiten supervisar su funcionamiento pues debe mantenerse un depósito en operación (entrega al sistema) y el otro en limpieza y preparación de la disolución. Cuando se ha agotado un tanque se debe extraer el sedimento depositado en el fondo empleando para esto las mismas bombas de trasiego pero bombeando por la línea L-1087 de evacuación hacia la IV sección del T-121/34 (acumulador de sedimento de sulfato de aluminio).

- La dosificación del sulfato de aluminio se realiza mediante un grupo de bombas dosificadoras de pistón de 0,63 m³/h de capacidad (tres en total, una para cada sistema). Estas bombas succionan de los depósitos de almacenamiento y envían la solución a los canales de mezcla (Parshall) con un flujo de bombeo equivalente a una dosis de 150 g/m³ de efluente a tratar. Esta dosis se debe corregir durante la explotación.
- Para la preparación del agente neutralizante (sosa cáustica) están previstos dos depósitos de forma cilíndrica y cónica de 1 m³ de capacidad cada uno. Poseen un sistema de agitación con aire mediante tubos de acero inoxidable perforados (consumo de aire: 15 litros/segundo por m² de superficie) para mantener una disolución homogénea en un rango de

concentración de 0,8 a 1,5 %. Para la dosificación a los canales de mezcla (Parshall) se dispone de dos bombas dosificadoras de pistón de hasta 9.6 m³/h de capacidad. La dosis debe oscilar alrededor de 60 g/m³ de efluente residual a tratar. En la actualidad este sistema se encuentran fuera de servicio.

- **Flotadores (DAF):** consisten en un recipiente de forma circular de hormigón armado de 9 metros de diámetro y 3 metros de profundidad de trabajo. El volumen de trabajo de un flotador es de 191 m³. Cada sistema de tratamiento cuenta con 2 flotadores que trabajan en paralelo. El tiempo de retención es de 1 hora para un flujo máximo de 390 m³/h (260 m³/h de efluente a tratar + 130 m³/h correspondiente al 50 % de reciclaje). Los flotadores están compuestos por los siguientes elementos:
- Un sistema distribuidor formado por un tubo central de diámetro 400 mm el cual tiene acoplado tubos laterales de 200 mm de diámetro con toberas (todos de acero al carbono) situados en el fondo y al centro del flotador, rodeado por un muro de contención circular de 1,5 metros de altura y 4,5 metros de diámetro aproximadamente. Este sistema permite la entrada y distribución uniforme del efluente residual que llega al flotador procedente del canal Parshall.
 - Un sistema de tubos distribuidores fijos (por diseño eran giratorios) de acero al carbono, que posee 8 brazos con toberas inclinadas con un ángulo de 60°, ubicado debajo del tubo distribuidor central. Permiten distribuir uniformemente el flujo de agua de recirculación saturada con aire para liberar la nube de burbujas finas que formarán la nata espumosa en la superficie.
 - Un sistema de recolección giratorio en forma de pala mecánica que es movida por un moto-reductor que permite recoger la nata espumosa de la superficie.
 - Un tubo de acero al carbono y de 400 mm de diámetro, colocado horizontalmente en la parte superior del flotador abarcando todo el

diámetro interior. Este posee una abertura en la parte superior que permite evacuar la capa de la nata espumosa sobrenadante decantada por la pala mecánica. Dispone de un tubo perforado de 25 mm de diámetro para inyectar agua a presión y favorecer la evacuación de la nata hacia la línea L-1084 a gravedad.

- Una pared nervada interior instalada de forma vertical por todo el perímetro, que posee aberturas en la parte inferior por donde sube el agua clarificada a través de las canales que forma con la pared del flotador y rebosa a través de unas crestas de acero para caer uniformemente en el canal de salida superior.
- Una fosa en el fondo de forma circular de 1,5 metros de diámetro y 0,7 metros de profundidad que permite depositar los lodos precipitados en el flotador. Dispone de una tubería de evacuación del lodo a través de una válvula mecánica colocada en una tubería que se conecta a la línea L-1084.
- Un sistema de saturación de agua-aire que está compuesto por una estación de bombeo (compuesta por tres grupos de bombas centrífugas, dos bombas para cada sistema, una de trabajo y una de reserva) para recircular el 50 % del flujo de agua clarificada que sale del flotador y enviarla a una presión de 5 Kgf/cm² a los tanques de presurización (2 tanques para cada sistema, uno de trabajo y otro de reserva, de 10 m³ de capacidad cada uno y tiempo de retención de 2 a 4 minutos). A estos tanques de presurización se le inyecta aire comprimido a 7 Kgf/cm² a una relación del 3 al 5 % del flujo de efluente a tratar proveniente del canal Parshall (entrada al flotador). Por diseño los tanques presurizadores contenían en su interior un sistema de empaque con anillos rashing para permitir un mayor intercambio entre el agua y el aire, en la actualidad no posee este sistema. El sistema de saturación debe garantizar (por diseño) una eficiencia superior al 80 % de saturación del aire en la masa de agua para la correcta operación del flotador. (Pérez García, Daniel, 2012)

Para la puesta en marcha del sistema de flotación por aire disuelto, el operador del tratamiento físico – químico tiene en cuenta los siguientes aspectos:

- Chequear la cantidad de reactivo existente en los tanques de almacenamiento (Sulfato de Aluminio).
- Concentración del reactivo (Sulfato de Aluminio).
- Estado técnico de todas las bombas y equipos.
- Estado técnico del compresor (en caso de que se esté usando el existente en la Planta).
- Cierre y apertura de la válvula en la estación de bombeo así como tanques de presión, sistema de recirculación a los flotadores y las válvulas de compuertas.
- Cantidad de aire para la flotación.
- Apertura del flotador o los flotadores a poner en servicio.

Una vez arrancado los sistemas de tratamiento con los diferentes equipos que intervienen en los mismos, se chequea el resultado del proceso de flotación y se observa visualmente la calidad del agua en el canal de salida de los flotadores. Si la calidad observada no es la adecuada se continúa ajustando el sistema hasta lograr un resultado adecuado. (Ver Anexo 4).

Al no contar con el tratamiento biológico, la calidad que debe tener el agua residual a la salida de los flotadores, tanto del primero como del segundo sistema de residuales, debe ser similar a la calidad del agua que se vierte a la bahía, según lo establecido en la NC: 521- 2007, como se indica a continuación:

- Hidrocarburos..... 5 mg/litros
- Materia en suspensión..... 30 mg/litros
- D.Q.O..... 75 mg/litros
- D.B.O5..... 30 mg/litros
- P.H..... 6,5 a 9

En la Figura 9 se muestran los valores de eficiencia establecidos en el Reglamento Tecnológico Ruso, para las instalaciones de tratamiento primario de la PTR. (Gorkgiproneftekhim, 1979)

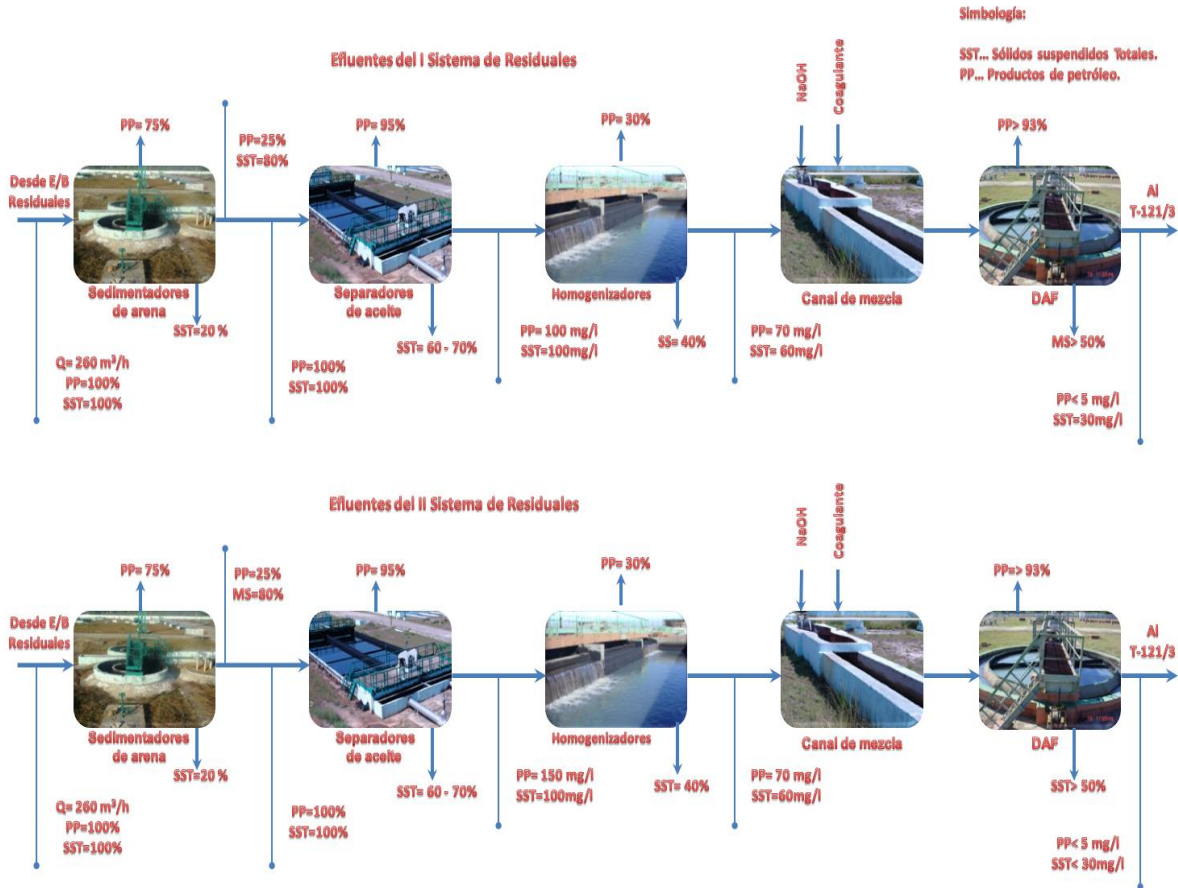


Figura 9. Eficiencias estimadas de las instalaciones de tratamiento primario según el Reglamento Tecnológico Ruso.

2.2.4. Evaluación del funcionamiento actual del tratamiento físico-químico.

Para realizar una evaluación de los sistemas de tratamiento físico-químico fue necesario estudiar los procedimientos de operación o instrucciones de trabajo, los registros o bases de datos disponibles de años anteriores y los libros de incidencias o reportes de operación existentes en la PTR. Además se entrevistaron a los 4 operadores del área del tratamiento físico-químico y a los

jefes de brigada para tomar experiencias en cuanto a los estilos de trabajo entre las diferentes brigadas.

Básicamente, la PTR posee dos regímenes de trabajo, como resultado del comportamiento de las condiciones climáticas. En el período de fuertes lluvias que abarca los meses desde Mayo a Octubre, las instalaciones de tratamiento trabajan casi de forma continua (todos los días, las 24 horas) manteniendo al menos uno de los dos sistemas de tratamiento en funcionamiento, mientras que durante el período de seca que abarca los meses desde Noviembre hasta Abril, las instalaciones de tratamiento trabajan de forma discontinua o por baches, es decir: depende de los volúmenes de agua residual acumulados en las piscinas de recepción (T-125/1 y T-124/1). En el Tabla 3, se muestra un resumen de los volúmenes de agua tratada mensualmente en la PTR durante los últimos 5 años. Para los cálculos a realizar sobre el consumo de productos químicos en el tratamiento físico-químico de la PTR, se tomará el promedio de agua tratada anualmente entre los últimos 5 años, que asciende a **871 719 m³**.

Tabla 3. Total de agua residual tratada en los últimos 5 años.

mes/año	2009	2010	2011	2012	2013	
Enero	57 384	37 842	31 590	29 160	30 612	
Febrero	61 614	54 768	17 100	48 786	56 567	
Marzo	62 000	61 656	43 000	51 681	57 220	
Abril	62 300	57 156	26 500	61 886	60 967	
Mayo	53 300	59 454	44 500	109 464	80 135	
Junio	100 421	64 638	57 600	116 759	92 085	
Julio	56 658	71 142	99 468	72 786	112 176	
Agosto	74 911	120 528	41 900	98 731	176 909	
Septiembre	53 400	80 040	105 000	72 530	86 564	
Octubre	87 029	56 100	84 042	206 447	81 122	
Noviembre	54 378	46 994	44 136	97 359	68 061	
Diciembre	43 820	33 372	313 698	34 653	36 495	Promedio
Total	767 215	743 690	908 534	1 000 242	938 913	871 719

En la Tabla 4 se puede observar que el promedio de agua residual tratada mensualmente en la PTR en el período lluvioso asciende a 87 195 m³, mientras que en el período de seca el promedio de agua residual tratada es menor, alcanzando valores de 58 092 m³.

Tabla 4. Valores promedios de agua residual tratada por períodos.

Agua Tratada	Valor Mín. Mes/año	Valor Máx. Mes/año	Promedio Lluvia (Marzo - Octubre)	Promedio Seca (Noviembre - Abril)
m ³	43 820	100 421	70 953	56 916
m ³	33 372	120 528	75 317	48 631
m ³	17 100	313 698	72 085	79 337
m ³	29 160	206 447	112 786	53 920
m ³	30 612	176 909	104 831	51 653
Promedio	30 812	183 600	87 194	58 091

Se realizó un análisis del comportamiento del PH del agua residual a la entrada del tratamiento Físico-químico de la PTR con los datos tomados de los reportes del Laboratorio Central de la Refinería y el Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC). Como se puede apreciar en la Figura 10, por lo general el PH del agua residual es superior a 9, con una tendencia a valores superiores a 9,75.

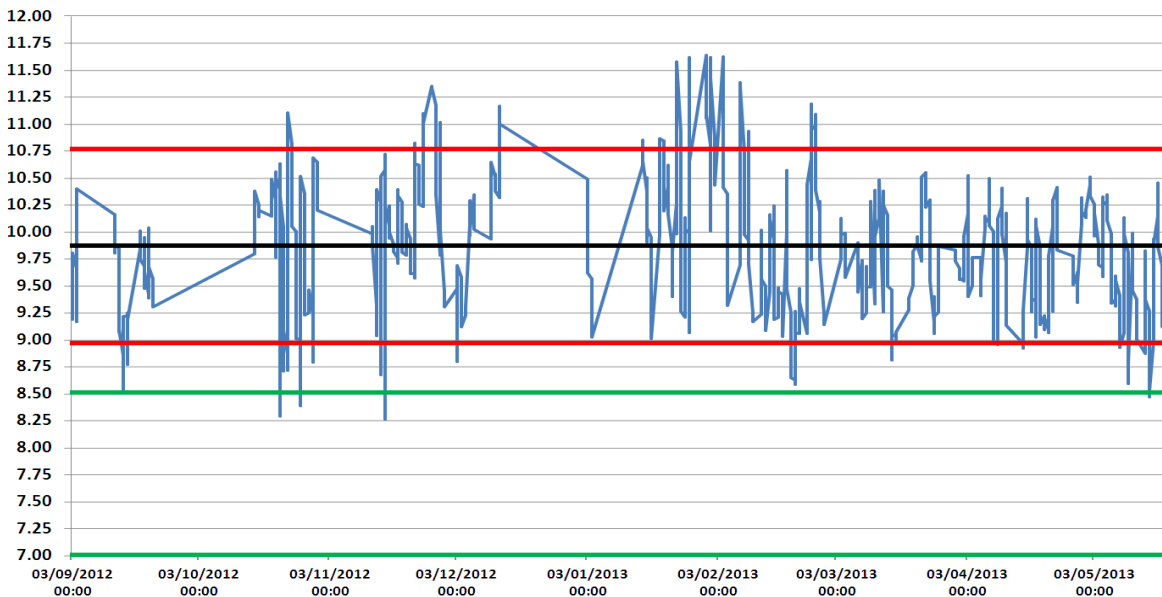


Figura 10. Comportamiento del PH a la entrada del tratamiento físico-químico.

En los trabajos de investigación realizados anteriormente, se realizó un estudio del comportamiento de los parámetros: Productos del petróleo (PP) y Materia en Suspensión (MS) durante los años comprendidos entre el 2008 y los primeros meses del 2012. Los resultados dieron muestra de la baja eficiencia alcanzada durante el tratamiento físico-químico de la PTR en estos dos parámetros, como se puede observar en los gráficos de tendencia que aparecen en el Anexo 5. (Pérez García, Daniel, 2012)

Es por eso, que se decide realizar el estudio del comportamiento de estos dos parámetros durante los años 2012 y 2013, para comprobar la eficiencia alcanzada en el tratamiento físico-químico. En la Figura 11 se muestran los resultados obtenidos.

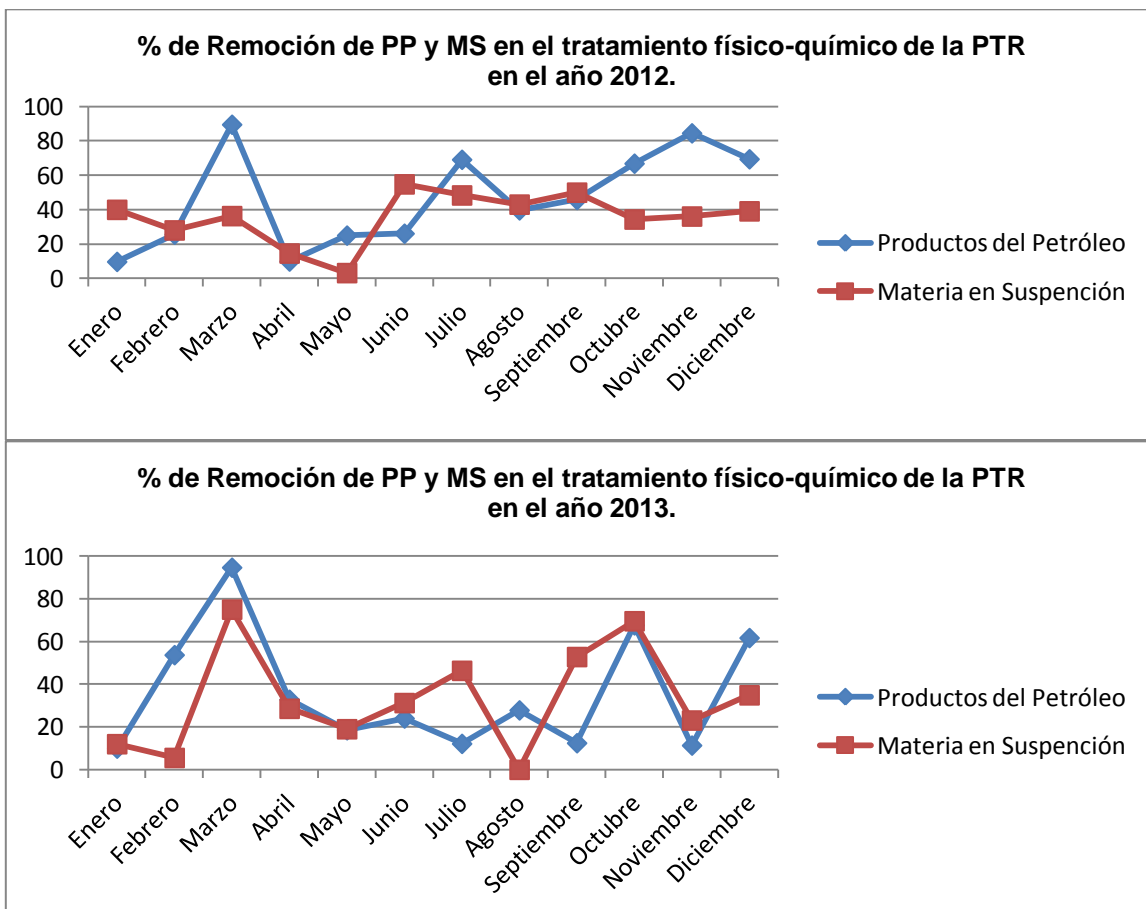


Figura 11. Remoción de PP y MS en el Tratamiento Físico-Químico de la PTR.

La fórmula aplicada para calcular la eficiencia en la remoción de los parámetros analizados es la siguiente:

X ----- Parámetro a analizar.

C_i ----- Concentración inicial.

C_f ----- Concentración final.

A continuación, se realiza un estudio de la cantidad de sulfato de aluminio consumido por volumen de agua tratada en los últimos 5 años, para comprobar si la baja eficiencia en el tratamiento pudiera estar influenciada por una incorrecta dosificación del producto coagulante, entre otros factores (problemas detectados en trabajos de investigación realizados anteriormente, como: deficiencias en el sistema de agua de reciclo y los problemas en el suministro de aire de servicio, entre otros). En la Tabla 5, se muestra la relación entre la cantidad de sulfato de aluminio consumido anualmente y el volumen de agua tratada.

Tabla 5. Cantidad de Sulfato de Aluminio consumido anualmente en función con el volumen de agua tratada en la PTR en los últimos 5 años.

Cantidad de Sulfato de Aluminio consumido en la PTR.						
Año	2009	2010	2011	2012	2013	Promedio
Volumen de agua tratada	767215	743690	908534	1000242	938913	871719
Sulfato de Aluminio (kg/año)	14450	25850	26085	22950	24350	22737
Sulfato de Aluminio (sacos/años)	289	497	498	459	487	446

Según el Reglamento Tecnológico Ruso, para el tratamiento físico-químico de las aguas residuales, se debe dosificar entre 50 a 150 gramos de sulfato de aluminio por m³ de agua residual. (Gorkgiproneftekhim, 1979) Según la siguiente fórmula:

En la Tabla 6, se puede apreciar que para tratar un promedio de 871 719 m³ de agua residual al año, empleando la dosis mínima establecida (50 g/m³), sería necesario emplear 872 sacos de sulfato de aluminio, mientras que realmente en la PTR se utilizó como promedio 446 sacos, lo que demuestra que el consumo de sulfato de aluminio fue inferior a lo que se requería. Por tanto, esta situación pudo haber afectado el funcionamiento de los procesos de coagulación, dando como resultado la baja eficiencia en la remoción de los parámetros Productos del Petróleo y Materia en Suspensión, como se indicó anteriormente.

Tabla 6. Consumo estimado de Sulfato de Aluminio.

Según las dosis establecidas en el Reglamento Tecnológico Ruso y el volumen de agua tratada anualmente.						
Año	2009	2010	2011	2012	2013	Promedio
Volumen de agua tratada	767215	743690	908534	1000242	938913	871719
Sulfato de Aluminio (kg/año) Dosis: 50 g/m ³	38361	37185	45427	50012	46946	43586
Sulfato de Aluminio (sacos/años) Dosis: 50 g/m ³	767	744	909	1000	939	872
Sulfato de Aluminio (kg/año) Dosis: 150 g/m ³	115082	111554	136280	150036	140837	130758
Sulfato de Aluminio (sacos/años) Dosis: 150 g/m ³	2302	2231	2726	3001	2817	2615

Conclusiones Parciales

1. Según los informes de laboratorio analizados, se comprobó que en los últimos dos años (2012 y 2013) los sistemas de tratamiento físico-químicos han mantenido un comportamiento inestable, con una tendencia a obtener una baja eficiencia en la remoción de los parámetros: Productos del Petróleo y Materia en Suspensión, tal y como se demostró en estudios anteriores.
2. Los altos valores de PH que poseen los efluentes residuales que llegan al tratamiento físico-químico inhiben las propiedades del sulfato de aluminio como coagulante, incidiendo negativamente en la eficiencia de este tratamiento.
3. Actualmente no se cuenta con sistemas de neutralización para aguas residuales con PH básicos en la PTR y no se previó en el diseño original la aplicación de productos considerados como ayudantes de floculación, para favorecer el proceso floculación-coagulación del cual depende en gran medida la eficiencia del tratamiento físico-químico.
4. En el período analizado en esta investigación (2009 – 2013), las dosis de sulfato de aluminio suministradas para el tratamiento de los residuales fue inferior a la dosis mínima establecida en el Manual de Operaciones y en las bases de diseño de la planta, lo cual incidió de manera negativa en la eficiencia del tratamiento físico-químico.

Capítulo 3: Evaluación y Resultados.

Las plantas de tratamiento de aguas, independientemente de su tamaño, nivel de sofisticación tecnológica o la calidad actual del agua tratada, necesitan periódicamente introducir cambios en sus procesos para garantizar mejoras en su funcionamiento y en la calidad del agua tratada para estar a la par de los avances en el ramo y cumplir con legislaciones gubernamentales cada día más exigentes. La utilización de los coagulantes más comunes como, por ejemplo, el sulfato de aluminio, se ha venido cuestionando en los últimos tiempos debido, entre otras causas, a la dificultad técnica para mantener estable el pH óptimo de coagulación durante la operación. Si el pH no está dentro del intervalo adecuado, la clarificación es pobre y puede solubilizarse el aluminio ocasionando problemas de altas variaciones en los valores de turbiedad, color, pH, alcalinidad, dureza y aluminio residual del agua clarificada.

Una de las opciones consideradas para poder alcanzar altos niveles de calidad del agua tratada y desempeño del proceso es el uso de los coagulantes alternativos que han surgido en las últimas décadas. Éstos, son una nueva generación de coagulantes inorgánicos pre-polimerizados incluyendo policloruros de aluminio (PAC's), clorhidrato de aluminio (ACH) y polisulfatos de aluminio (PAS), los cuales han mostrado mejor desempeño que los coagulantes convencionales como el sulfato de aluminio (alumbre) o cloruro férrico y son, hoy día, ampliamente aplicados para tratamiento de aguas residuales (Ghafari, S. et al., 2008; Sinha, S. et al., 2004)

Para el estudio de las Pruebas de Jarras, se solicitaron pequeñas muestras de productos coagulantes y floculantes a varios proveedores que mantienen relación con Cuvenpetrol.

En la Tabla 7 se muestra el listado de los productos empleados durante los ensayos que se realizaron en el Laboratorio Central de la Refinería.

Tabla 7. Listado de productos suministrado por tres proveedores para las Pruebas de Jarras.

No	Proveedor	Tipo de Producto	Descripción	Estado	Nombre Comercial
1	ELQUIM	Coagulante	Sulfato de Aluminio	Sólido	Alúmina
2	Vapensa	Coagulante	Policloruro de Aluminio.	Líquido	Vapen Floc
3		Coagulante	Policloruro de Aluminio + Acrilamida.	Líquido	Vapen Floc PP
4		Floculante	Polímero Aniónico de alto peso molecular.	Sólido	Vapen Floc A
5		Floculante	Polímero Catiónico de alto peso molecular.	Sólido	Vapen Floc S
6		Chematek srl.	Coagulante	Policloruro de Aluminio.	Líquido
7	Coagulante		Hidroxiclورو de Aluminio.	Líquido	ACH
8	Coagulante		Cloruro Férrico.	Líquido	FeCl ₃
9	Floculante		Polímero Catiónico de alto peso molecular.	Sólido	A - 514
10	Floculante		Polímero Aniónico de alto peso molecular.	Sólido	A - 504
11	SNF/BDC	Coagulante	Coagulante Poliacrilamidas Catiónicas	Líquido	SFC 45
12		Coagulante	Coagulante orgánico base Polidadmacs	Líquido	Floquat FL 4440
13		Coagulante	Coagulante orgánico base Polidadmacs	Líquido	Floquat FL 4540
14		Floculante	Polímero cationico de alto peso molecular.	Sólido	Flopam FO 4800
15		Floculante	Polímero Aniónico de alto peso molecular.	Sólido	Flopam AN 956 WHM
16		Floculante	Polímero no iónico de alto molecular peso a base de Poliacrilamidas	Sólido	Flopam FAM 4802
17		Floculante	Polímero Anfótero de alto peso a base de Poliacrilamidas molecular	Sólido	Flopam FA 920 SH

3.1. Recogida de muestras y caracterización del agua residual.

Como el objetivo de este trabajo es evaluar los productos (indicados en la Tabla 1) a escala de laboratorio con las aguas residuales que llegan a los procesos de tratamiento físico-químico de la PTR, se requiere disponer de muestras compuestas o integradas, por lo que en los primeros días del mes de Abril del año en curso, se tomaron muestras puntuales del efluente residual en la entrada de la canal de mezcla (Parshall) del I Sistema de Tratamiento, teniendo en cuenta una relación proporcional al flujo (como promedio 150 m³/h) y en intervalos de tiempo constantes, considerando además que el efluente residual es prácticamente homogéneo durante todo el día, debido a que proviene de las piscinas de almacenamiento que básicamente funcionan como un equalizador.

En total se tomaron 20 muestras puntuales en pomos de 5 litros para obtener 100 litros de una muestra compuesta que se trasladó al Laboratorio Central de la Refinería donde se analizaron los parámetros de interés para ejecutar las Pruebas de Jarras como: PH, Turbidez, Color y SST. En la Tabla 8 se muestra los resultados de los análisis realizados al agua residual.

Tabla 8. Características del agua residual a la entrada del tratamiento físico-químico de la PTR.

Determinación	U/Medida	Método	Equipo	Resultado
PH	Unidad	ISO-10523	CRISON GLP 21	9.74
Turbidez	FAU	Turbidímetro	DR 2800, HACH.	84
Color	Pt/Co	Fotometría (465 Nm)	DR 2800, HACH.	615
SST	mg/l	Fotometría	DR 2800, HACH.	112

3.2. Procedimiento empleado para las Pruebas de Jarras.

Teniendo en cuenta que las instalaciones y equipos serán modificados durante la Ingeniería del Proyecto de reparación de los Sistemas de Tratamiento físico-químico de la PTR y valorando la cantidad de productos a evaluar (total = 17), se diseñó un procedimiento que se ajustara a los objetivos trazados en esta investigación, con el fin de emplear al máximo el tiempo disponible en el Laboratorio Central de la Refinería y reducir en lo posible la cantidad de recursos necesarios. El procedimiento plantea el desarrollo del estudio por Fases, como se muestra a continuación:

I Fase: Preparación de todos los productos químicos indicados en la Tabla 7, teniendo en cuenta el tipo de producto y sus características propias, cuidando seguir los pasos sugeridos en el Anexo 1.

II Fase: Evaluar los diferentes tipos de coagulantes con el agua residual en las condiciones actuales, es decir; utilizando el agua residual con las mismas características que llega al sistema de tratamiento físico-químico. Para esto, se realizará una corrida independiente para cada tipo de coagulante, empleando en cada jarra diferentes dosis de producto coagulante que comprenda el rango establecido en el procedimiento de operación de la PTR. En cada corrida se realizará los siguientes pasos:

1. Llenar las jarras con agua residual a un volumen de 600 ml.
2. Previamente, calcular las dosis de coagulante a emplear para un volumen de 600 ml, llenar las jeringuillas con las dosis a aplicar y colocarlas cada una frente a la jarra correspondiente.
3. Colocar las jarras con el agua residual en el equipo de prueba de jarras y comenzar la agitación a una velocidad de 150 rpm.
4. Aplicar de forma simultánea las dosis de coagulante en cada Jarra. Como el equipo permite agitar 4 jarras al mismo tiempo, deben participar dos personas en esta operación, donde cada persona tomará una jeringuilla en

cada mano y al escuchar la voz de mando inyectarán el coagulante en cada jarra al mismo tiempo, cuidando introducir bien las jeringuillas en el agua residual en un punto intermedio (alejado de las paletas del equipo y de las paredes de la jarra). Mantener la agitación por 3 minutos para que ocurra la coagulación.

5. Anotar las observaciones visuales como: tiempo de formación de los flóculos y el Índice de Willcomb.
6. Pasados los tres minutos de agitación rápida, disminuir la velocidad en el equipo a 30 rpm durante 10 minutos para que ocurra la floculación. Anotar las observaciones visuales.
7. Después de los 10 minutos de agitación lenta, suspender la agitación y dejar las jarras en reposo durante 20 minutos. Anotar las observaciones visuales.
8. Pasados los 20 minutos de sedimentación, tomar muestras del agua clarificada en cada jarra cuidando realizarlo en un punto intermedio (alejado de la superficie y del fondo de las jarras). Medir en cada muestra los siguientes parámetros: PH, Turbidez, Color y SST.
9. Terminadas todas las corridas, calcular los por cientos de remoción de los parámetros: Turbidez, Color y SST. Construir las gráficas de comportamiento de cada parámetro en función de las dosis de producto aplicado, para seleccionar la dosis adecuada.

III Fase: Evaluar los diferentes tipos de coagulantes que obtuvieron mejores resultados en la Fase anterior, aplicando una dosis fija en cada jarra (seleccionada previamente). Para esto, se realizará una corrida independiente para cada tipo de coagulante, ajustando el PH del agua residual en un rango de 6,5 a 9 de forma que se incremente 0,5 unidades en cada jarra. En cada corrida se realizará los siguientes pasos:

1. Realizar el ajuste del PH del agua residual para llenar cada Jarra a un volumen de 600 ml. Se debe cuidar el tiempo de neutralización para

obtener un PH estable en las jarras, considerando los siguientes valores de PH: 7, 7.5, 8 y 8.5.

2. Realizar de forma similar desde el paso 2 hasta el 9 de la II Fase.

IV Fase: Evaluar el comportamiento de los diferentes tipos de coagulantes al utilizar diferentes dosis en cada jarra, ajustando previamente el PH del agua residual al valor seleccionado en la II Fase. Para esto, se realizará una corrida independiente para cada tipo de coagulante, donde se realizará los siguientes pasos:

1. Realizar el ajuste del PH del agua residual para llenar cada Jarra a un volumen de 600 ml. Se debe cuidar el tiempo de neutralización para obtener un PH estable en las jarras, según el valor seleccionado en la III Fase.
2. Realizar de forma similar desde el paso 2 hasta el 9 de la II Fase.

V Fase: Evaluar el comportamiento de los diferentes tipos de floculantes considerando realizar combinaciones con cada uno de los coagulantes seleccionados anteriormente (tener en cuenta no combinar productos de diferentes proveedores). Para esto, se realizará una corrida independiente para cada tipo de coagulante (dosis seleccionada en la Fase anterior) en combinación con cada tipo de floculante (aplicando la dosis recomendada por el proveedor). Para cada corrida se realizará los siguientes pasos:

1. Realizar el ajuste del PH del agua residual para llenar cada Jarra a un volumen de 600 ml. Se debe cuidar el tiempo de neutralización para obtener un PH estable en las jarras, según el valor seleccionado en la III Fase.
2. Realizar de forma similar los pasos desde el 2 hasta el 5 de la II Fase. En cada corrida considerar un solo tipo de coagulante.

3. Previamente, calcular las dosis de floculante a emplear para un volumen de 600 ml, llenar las jeringuillas con las dosis a aplicar y colocarlas cada una frente a la jarra correspondiente.
4. Pasados los tres minutos de agitación rápida, aplicar de forma simultánea un tipo de floculante en cada jarra y a continuación disminuir la velocidad en el equipo a 30 rpm durante 10 minutos para que ocurra la floculación. Anotar las observaciones visuales.
5. Realizar los pasos 7 y 8 indicados en la II Fase, pero solo considerar 10 minutos de reposo para que ocurra la sedimentación en las jarras.
6. Realizar el paso 9 indicado en la II Fase.

VI Fase: Evaluar diferentes dosis de los floculantes que obtuvieron mejores resultados en la V Fase, considerando realizar las mismas combinaciones con cada uno de los coagulantes probados anteriormente. Para esto, se realizará una corrida independiente para cada tipo de coagulante en combinación con cada tipo de floculante seleccionado aplicando dosis con un incremento en cada jarra de 0,25 mg/l. Para cada corrida se realizará los siguientes pasos:

1. Realizar de forma similar los pasos 1, 2 y 3 indicados en la V Fase.
2. Pasados los tres minutos de agitación rápida, aplicar de forma simultánea las diferentes dosis de floculante en cada jarra y a continuación disminuir la velocidad en el equipo a 30 rpm durante 10 minutos para que ocurra la floculación. Anotar las observaciones visuales.
3. Realizar de forma similar los pasos 5 y 6 indicados en la V Fase.

VII Fase: Realizar un análisis integral de los resultados obtenidos en todas las pruebas realizadas en las Fases anteriores. Seleccionar las combinaciones de productos adecuadas para el tratamiento y calcular los costos de operación teniendo en cuenta lo siguiente:

- Dosis empleada de los diferentes productos.
- Volumen promedio de agua tratada en los últimos 5 años.

- Precios de los productos, según las informaciones suministrada por los proveedores.

3.3. Evaluación y Resultados de las Pruebas de Jarras.

Para la realización de las Pruebas de Jarras se dispuso de una serie de equipos y materiales (ver Figura 12) como son: Agitador de paletas programable de 4 posiciones, agitador magnético, balanza digital, cronómetro, espectrofotómetro portátil DR 2800 Marca: HACH, PH-metro Marca: CRISON GLP 21 y materiales de cristalería como jarras de 1 L, vasos, beaker, jeringuillas plásticas de varios volúmenes, pipetas, entre otros.



Figura 12. Equipos utilizados en las Pruebas de Jarras: Agitador Múltiple Programable, Balanza Digital, PH-metro y Espectrofotómetro DR-2800, Agitador Magnético y Cronómetro Digital.

3.3.1. I Fase. Preparación de los productos a utilizar.

En esta etapa se revisaron las fichas técnicas enviadas por los proveedores de cada producto a utilizar en las Pruebas de Jarras y se realizó la preparación de las disoluciones según el Procedimiento indicado en el punto 3.2, de la siguiente forma:

- Para los coagulantes sólidos: se adicionaron 10 gramos en 100 ml de agua potable para obtener una disolución al 10% (100 mg por cada 1 ml).
- Para los coagulantes líquidos: se adicionaron 10 ml de coagulante comercial en 90 ml de agua potable para obtener una disolución al 10 %.
- Para los floculantes sólidos: se adicionaron 0,5 gramos en 100 ml de agua potable para obtener una disolución al 0,5 %.

3.3.2. II Fase. Determinación de la dosis de coagulantes a utilizar en las condiciones actuales de la PTR.

En esta Fase se evaluaron diferentes coagulantes en las condiciones actuales, es decir manteniendo el PH del agua residual (9,74) y utilizando dosis de 50, 100, 150 y 200 mg/l en cada jarra por cada uno de los productos. En total se realizaron 9 corridas, una por cada tipo de coagulante utilizado. En la Figura 13 se muestran los resultados obtenidos en estas pruebas.

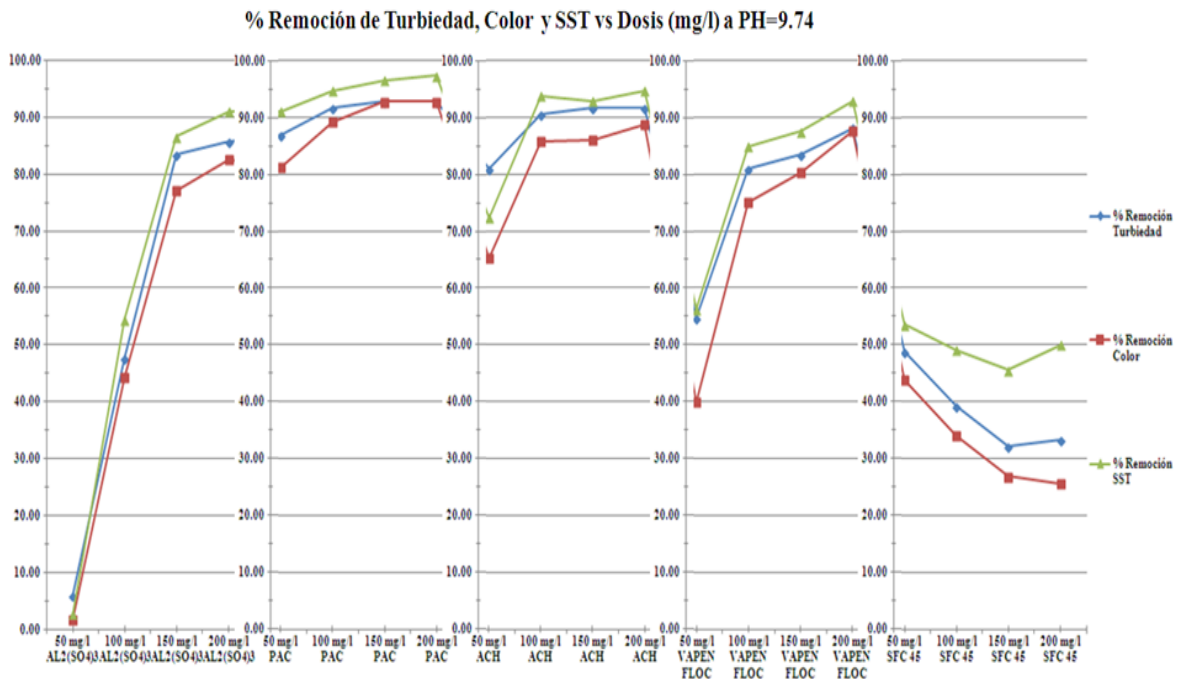


Figura 13. Resultados de la evaluación de varios coagulantes con agua residual de la PTR con PH=9,74.

En esta prueba, se emplearon algunos coagulantes que no se incluyeron en la Figura 13, porque no se observó que ocurriera la coagulación del agua residual en ninguna de las jarras, como es el caso de los siguientes productos: Cloruro de Hierro (Chematek), Vapen Floc PP (Vapensa), Floquat FL 4440 y Floquat FL 4540 (SNF/BDC), como se muestra en la Figura 14.

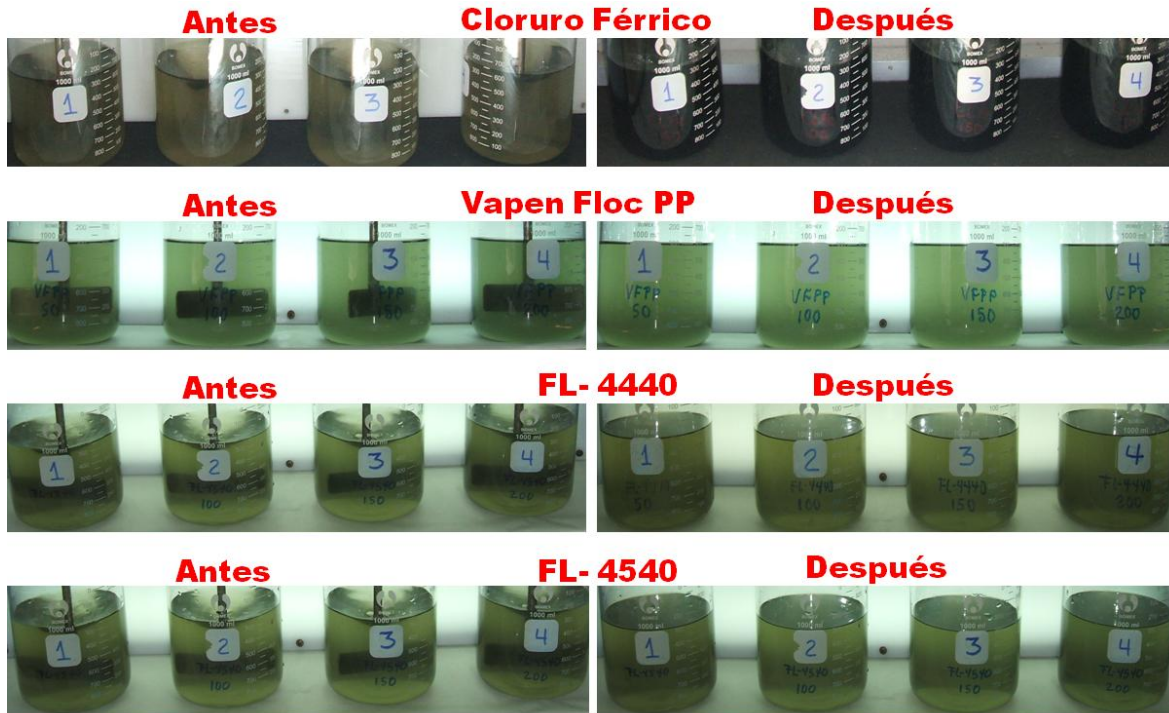


Figura 14. Pruebas realizadas en la II Fase con resultados negativos.

Los mejores resultados se obtuvieron con el Policloruro de Aluminio (Chematek), como se puede observar en la Figura 15. Con solo emplear una dosis de 50 mg/l de este producto se logra remover valores del 81,14 % de Color, 86,9 % de Turbiedad y 91,07 % de SST, mientras que con el Sulfato de Aluminio (producto que se emplea actualmente en la PTR) se necesitarían dosis de 200 mg/l para obtener resultados similares. Es necesario destacar que aunque se cumple con el requerimiento de menos de 30 mg/l para los sólidos suspendidos (SST), el valor de PH en el agua tratada es superior a 9, que es el límite máximo establecido para garantizar el Tratamiento Biológico, por lo que se justifica la incorporación de un proceso de neutralización previo para ajustar el PH.

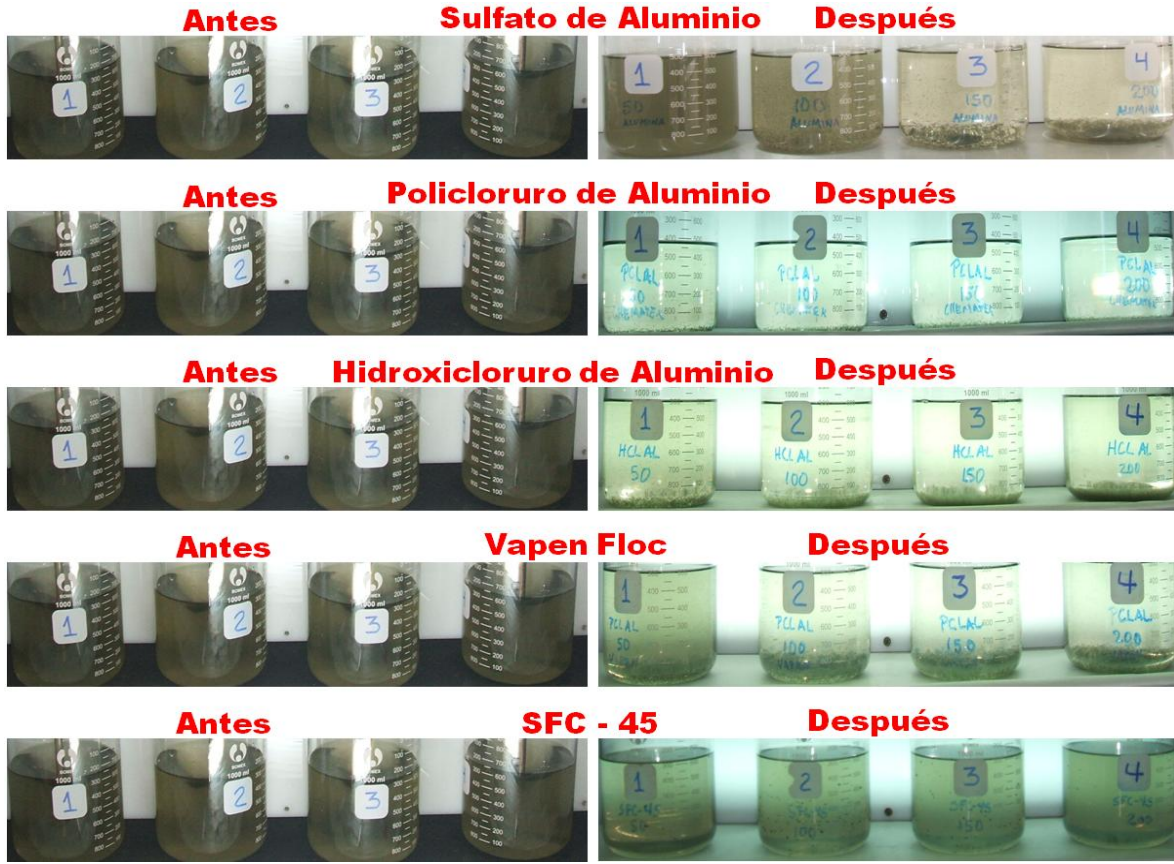


Figura 15. Resultados obtenidos en las pruebas realizadas en la II Fase.

3.3.3. III Fase. Determinación del PH óptimo, según los productos a utilizar en el tratamiento.

Consistió en la determinación del PH óptimo para que ocurra la correcta coagulación del agua residual. Para esta Fase, se consideró como requerimiento técnico que el PH del agua residual a la entrada del Tratamiento Biológico debe estar entre 6.5 y 9, por lo que se tomaron muestras de agua residual a las cuales se le adicionó pequeñas cantidades de ácido sulfúrico al 98% para obtener los siguientes valores de PH: 7.0, 7.5, 8.0 y 8.5.

Posteriormente, se realizaron 4 corridas donde se le adicionó a cada Jarra una dosis de 50 mg/l de cada uno de los coagulantes seleccionados de la II Fase

(sulfato de aluminio, policloruro de aluminio, hidroxicloriguro de aluminio y Vapen Flocc). En la Figura 16 se muestran los resultados obtenidos en esta prueba.



Figura 16. Resultados de las pruebas realizadas en la III Fase.

Como se puede observar en la Figura 17, la remoción de Turbiedad, Color y SST dependiendo del coagulante utilizado, se comportó de forma similar para $PH=7,5$ y $PH=8,0$, por lo que se considera el valor de $PH=8,0$ como el óptimo, ya que se necesita menos cantidad de ácido a añadir al agua residual. Como en las pruebas realizadas en la I Etapa, los mejores resultados se obtuvieron con el Policloruro de Aluminio (Chematek), ya que logra valores de remoción de 91,67 % de Turbiedad, 90,57 % de Color y 96,43% de SST, mientras que el Sulfato de Aluminio solo logra remover el 82,14% de Turbiedad, 76,42% de Color y 84,82% de SST.

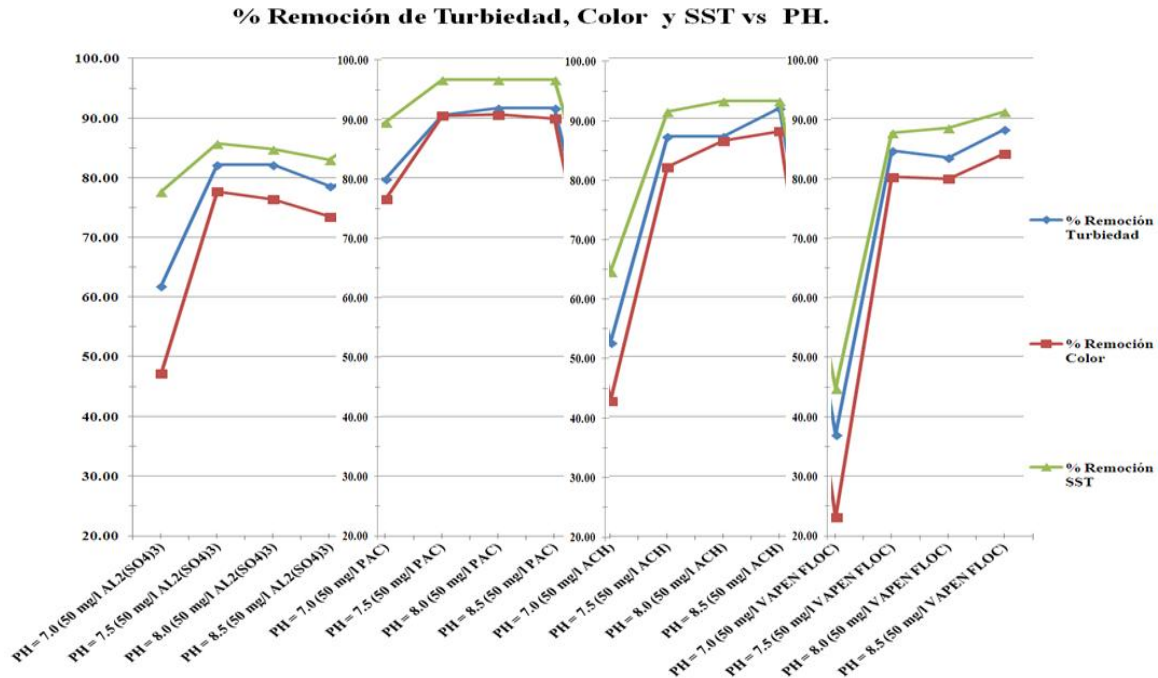


Figura 17. Influencia del PH en la coagulación del agua residual.

3.3.4. IV Fase. Determinación de la dosis de coagulante a utilizar para agua residual con PH igual a 8.

Para esta Fase, se tomaron muestras de agua residual a las cuales se le adicionó pequeñas cantidades de ácido sulfúrico al 98% para obtener un valor de PH igual a 8. Posteriormente, se realizaron 8 corridas (9 ensayos con cada producto), teniendo en cuenta la dosis aplicada en la etapa anterior, por lo que se redujo o incrementó la dosis en la siguiente forma:

- Para probar valores menores de 50 mg/l: se dosificó en cada Jarra una dosis de 10 mg/l, 20 mg/l, 30 mg/l y 40 mg/l.
- Para probar valores superiores a 50 mg/l: se dosificó en cada Jarra una dosis de 75 mg/l, 100 mg/l, 125 mg/l y 150 mg/l de cada uno de los coagulantes seleccionados de la I Etapa (sulfato de aluminio, policloruro de aluminio, hidroxicloriguro de aluminio y Vapen Floc).

En la Figura 18 se muestran los resultados obtenidos en esta prueba.

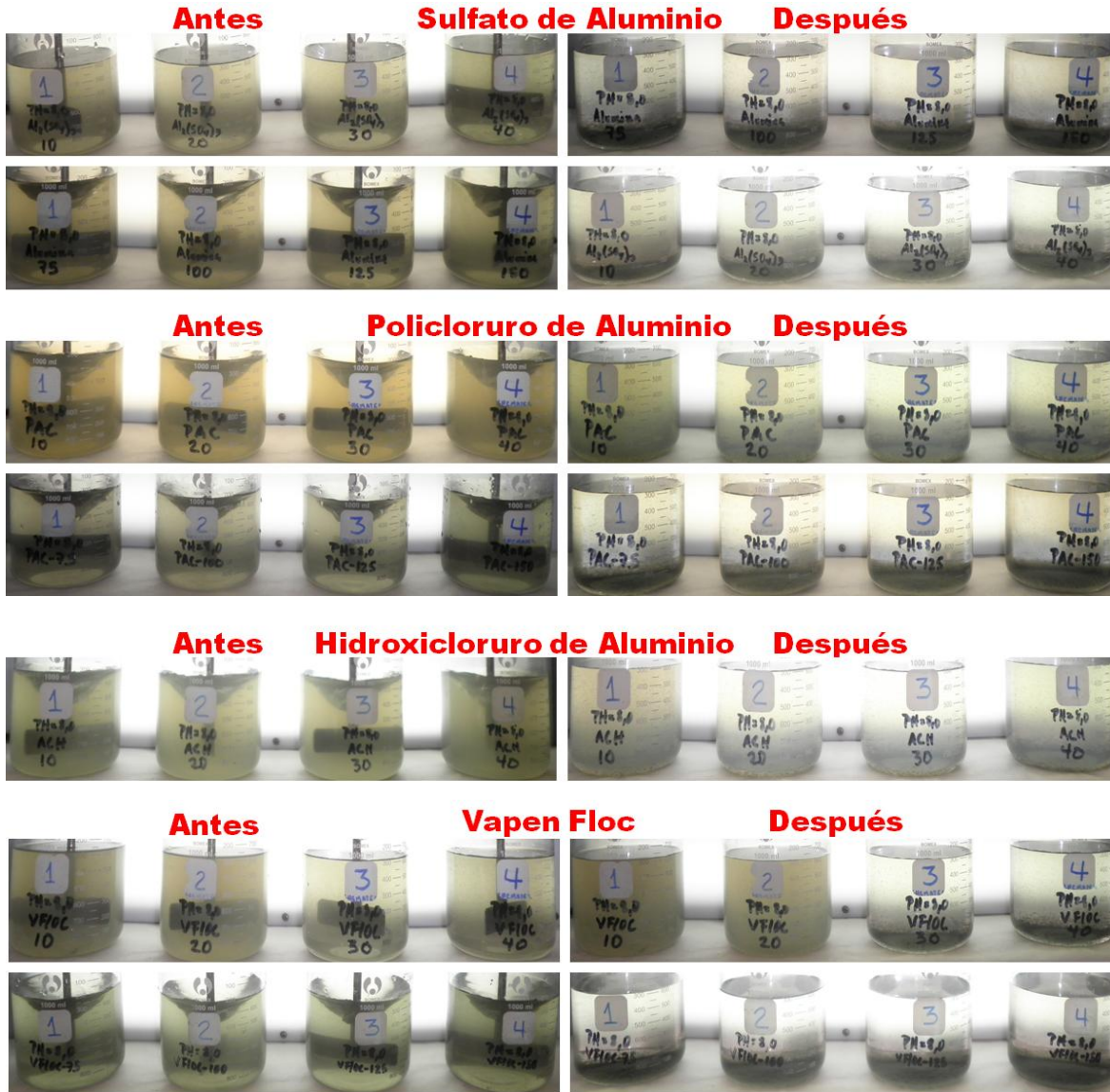


Figura 18. Resultados de las pruebas realizadas en la IV Fase.

Como se puede observar en la Figura 19, en el caso del Sulfato de Aluminio para obtener valores de remoción de Turbiedad, Color y SST de aproximadamente el 90 %, es necesario añadir dosis iguales o superiores a 150 mg/l al agua residual con PH=8. Para el caso del Policloruro de Aluminio se obtiene un comportamiento relativamente estable cuando se añaden dosis iguales o superiores a 50 mg/l, donde se alcanzan valores de remoción de Turbiedad, Color y SST superiores al 90%, mientras que para el caso del Vapen Floc se necesita añadir dosis de 75

mg/l para alcanzar resultados similares, al igual que para el Hidroxicloruro de Aluminio, pero este último alcanza valores de remoción de Color inferiores al resto de los demás productos. Como en las pruebas realizadas en la III Fase, con el Policloruro de Aluminio se alcanzan los mejores resultados.

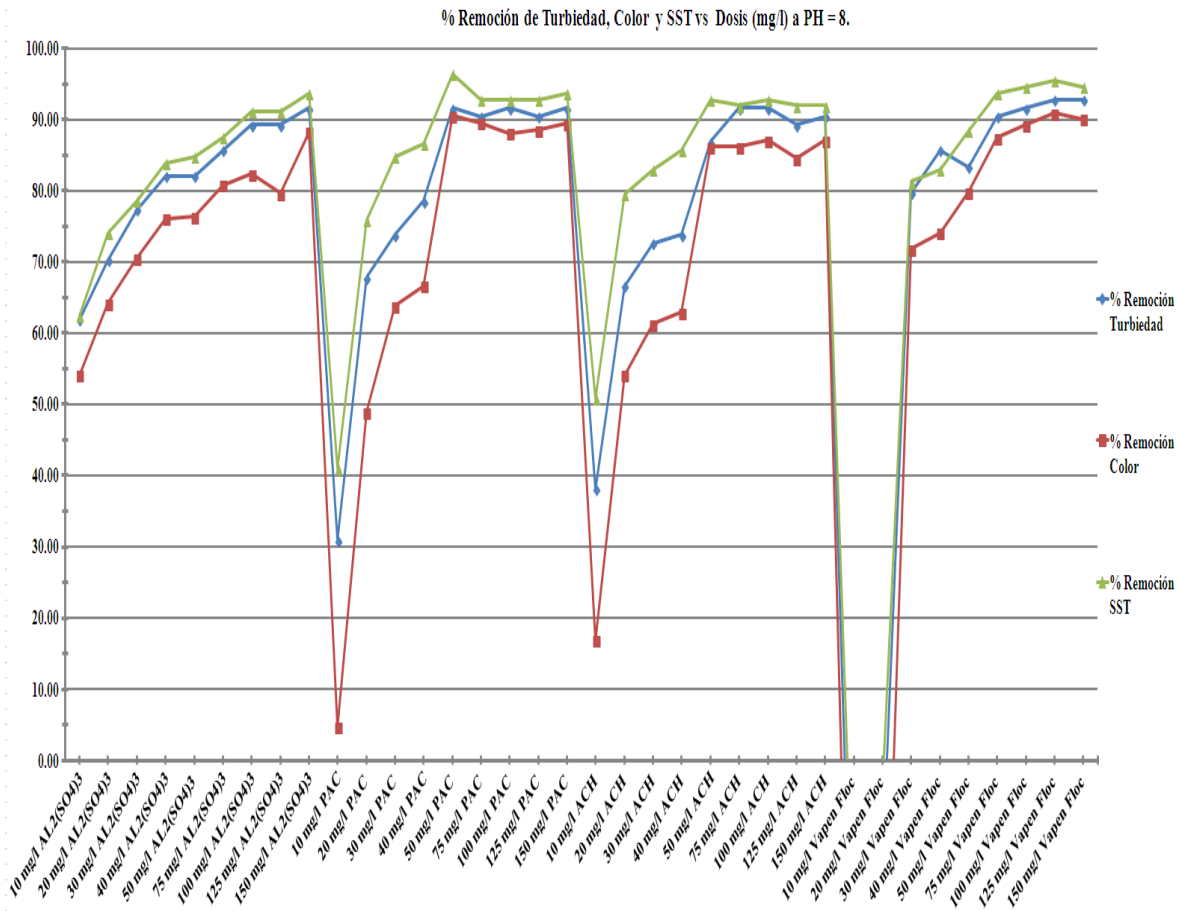


Figura 19. Determinación de la dosis de coagulantes a utilizar en el agua residual con PH=8.

3.3.5. V Fase. Selección del Tipo de producto Floculante a utilizar en el tratamiento.

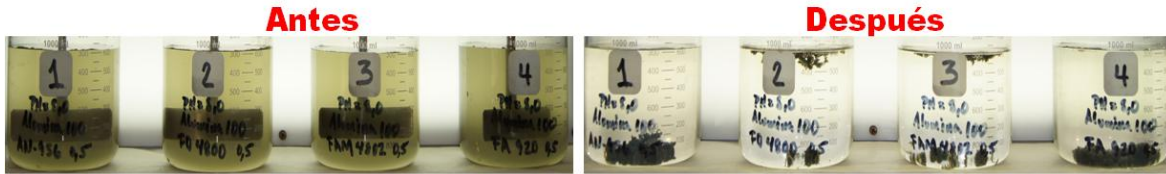
Para esta Fase, se utilizó una dosis de 100 mg/l de cada coagulante, para garantizar que ocurra correctamente la coagulación del agua residual en todas las Jarras. Igualmente, se ajustó el PH del agua residual a 8,0. Posteriormente, por recomendación de los proveedores, se dosificó 0,5 mg/l de cada tipo de floculante

en combinación con cada uno de los coagulantes utilizado en las pruebas de la IV Fase. En la Figura 20 se muestran los resultados obtenidos en esta Prueba.

Sulfato de Aluminio + (A-504, A-514, Vapen Floc A, Vapen Floc S)



Sulfato de Aluminio + (AN 956, FO 4800, FAM 4802, FA 920)



Policloruro de Aluminio, Hidroxicloruro de Aluminio + (A-504, A-514)



Policloruro de Aluminio (Vapen Floc) + (Vapen Floc A, Vapen Floc S)



Figura 20. Resultados de las pruebas realizadas en la V Fase.

Como se puede observar en la Figura 21, solo se obtuvieron buenos resultados con los floculantes catiónicos (A-514, Vapen Floc S, FO 4800 SSH) independientemente del coagulante utilizado. Otro floculante que mostró un resultado aceptable fue el FAM 4802, que es no iónico. Es necesario destacar que los mejores resultados se obtuvieron con la combinación de Policloruro de Aluminio + A-514. Además se alcanzaron resultados muy buenos con las combinaciones de Sulfato de aluminio + A-514 y Vapen Floc + Vapen Floc S.

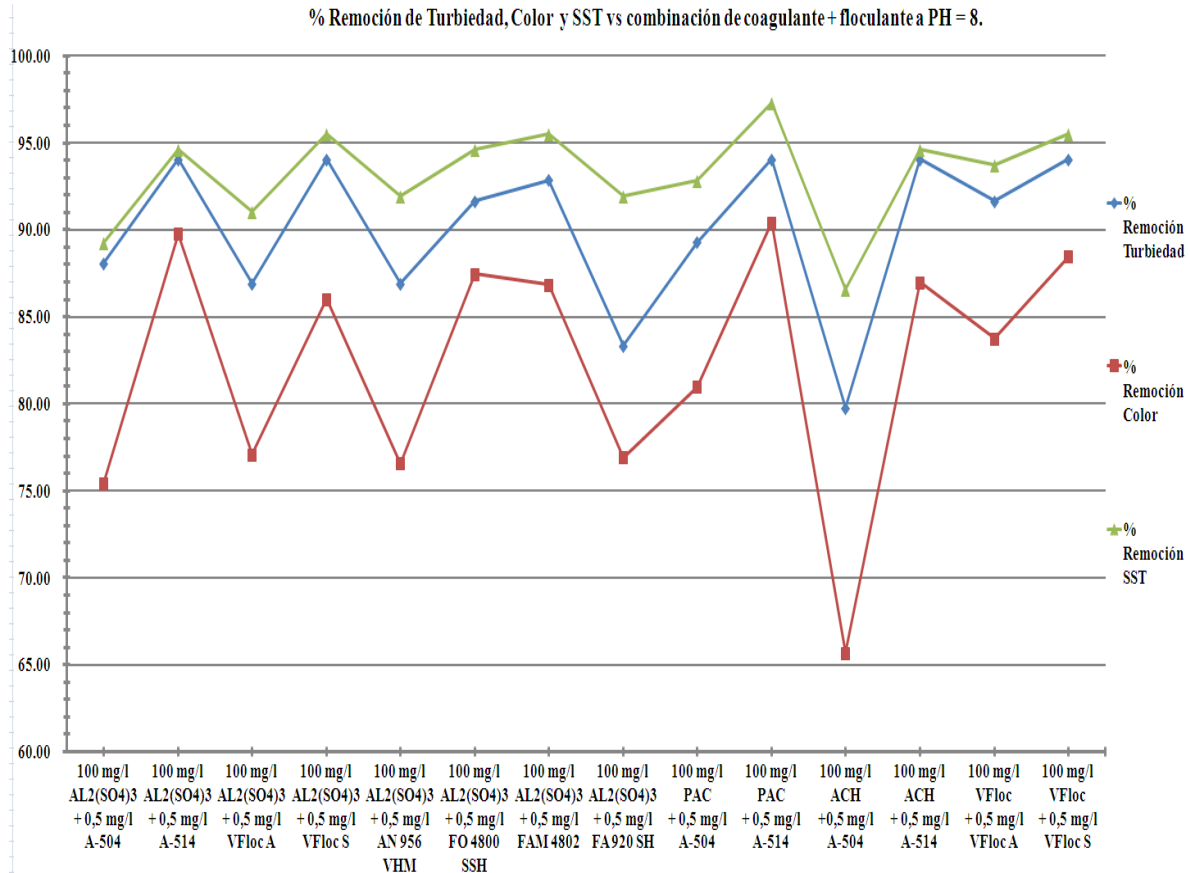
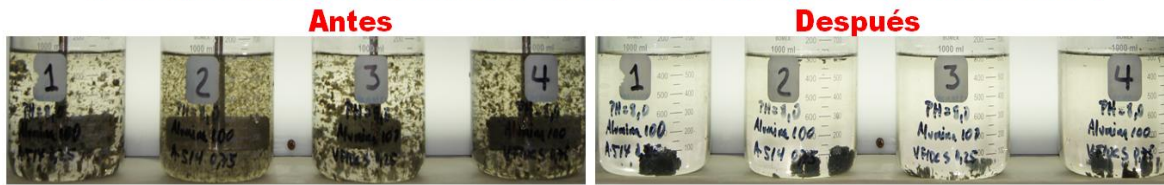


Figura 21. Determinación del tipo de floculante a utilizar en el tratamiento con agua residual con PH=8.

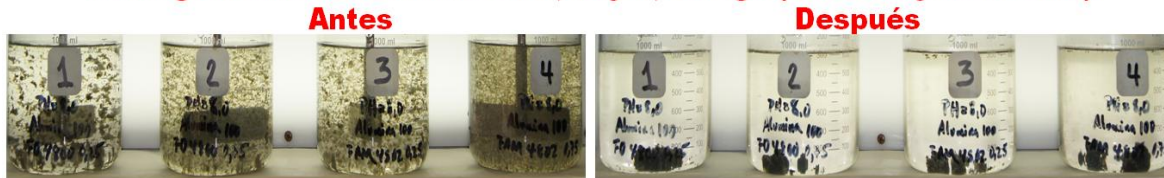
3.3.6. VI Fase. Selección de la dosis de Floculante a emplear en el tratamiento.

Para esta Fase, se mantuvo la dosis de coagulante a 100 mg/l igual que en las pruebas anteriores, pero se varió la dosis de los floculantes catiónicos y no iónico en 0,25 mg/l. Igualmente se ajustó el PH del agua residual a un valor de 8,0. En resumen, se realizaron corridas con cada uno de los floculantes (A-514, Vapen Floc S, FO 4800 SSH y FAM 4802) aplicando dosis de 0,25 mg/l, 0,5 mg/l y 0,75 mg/l en combinación con cada uno de los coagulantes. En la Figura 22 se muestran los resultados obtenidos en estas Pruebas.

100 mg/l Sulfato de Aluminio + 0,25 y 0,75 mg/l (A-514 y Vapen Floc S)



100 mg/l Sulfato de Aluminio + 0,25 y 0,75 mg/l (FO 4800 y FAM 4802)



**100 mg/l (Policloruro de Aluminio, Hidroxicloruro de Aluminio)
+
0,25 y 0,75 mg/l (A-514)**



Figura 22. Resultados de las pruebas para seleccionar la dosis de floculante.

Como se puede observar en la Figura 23, de forma general, se obtuvieron los mejores resultados cuando se aplicaron las dosis de 0,5 mg/l de cada floculante, en combinación con el Sulfato de Aluminio. Es importante destacar que se alcanzaron muy buenos resultados en las pruebas en que se utilizaron dosis de 0,25 mg/l de A-514 en combinación con los coagulantes: Policloruro de Aluminio y Hidroxicloruro de Aluminio, al igual que cuando se utilizaron dosis de 0,25 mg/l de Vapen Floc S en combinación con el coagulante Vapen Floc.

No obstante, se recomienda utilizar una dosis de 0,5 mg/l de Floculantes Catiónicos, independientemente del tipo de coagulante, debido a que se logran formar flóculos más robustos y estables que no se rompen con facilidad, lo que permite garantizar la calidad del efluente tratado.

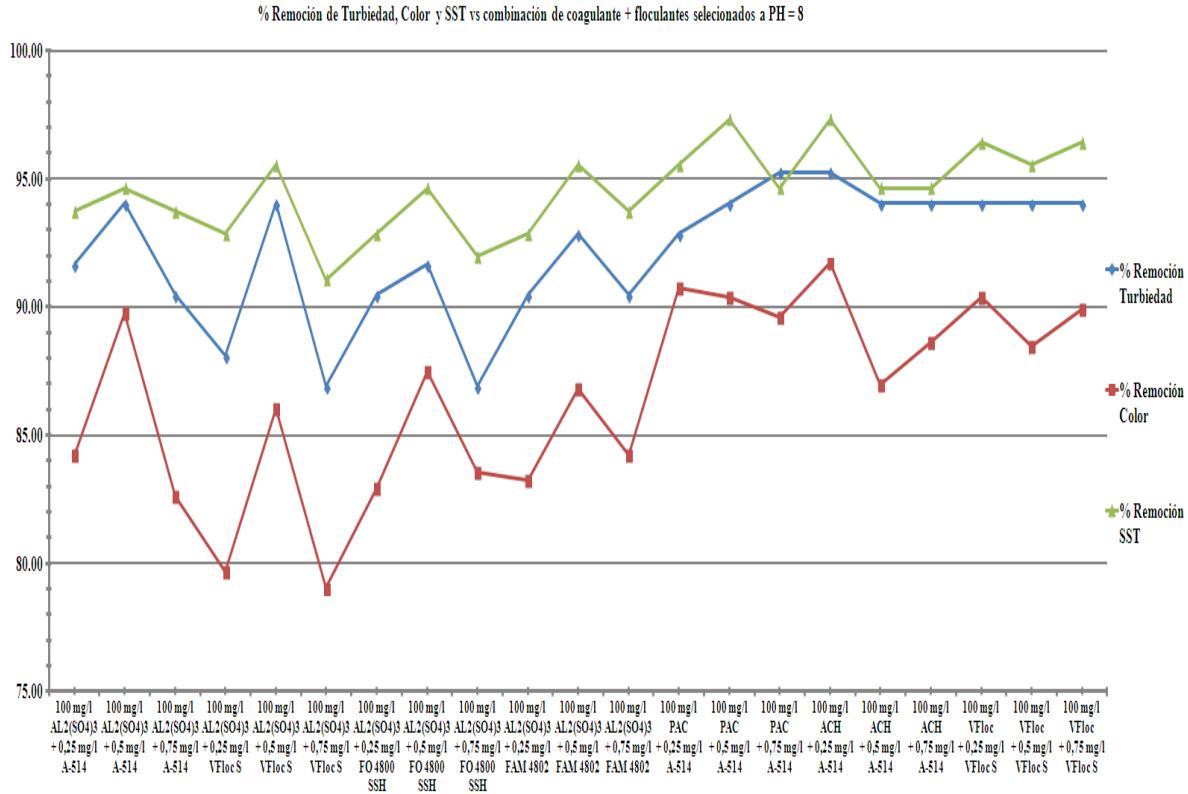


Figura 23. Determinación de la dosis de floculante a utilizar en el tratamiento con agua residual con PH=8.

3.3.7. VII Fase. Análisis de los resultados y cálculo de los costos de operación en el tratamiento.

En esta Fase, se realizó un análisis de todas las pruebas realizadas anteriormente, con el objetivo de seleccionar las combinaciones de productos coagulantes y floculantes que logran alcanzar mejores resultados en la clarificación del agua residual. En el Anexo 6 se muestran todos los datos de los ensayos realizados en cada Fase.






Para la selección se tomaron en cuenta los siguientes criterios:

- Dosis mínima de producto coagulante que garantice una correcta coagulación del agua residual en el menor tiempo posible.

- Dosis mínima de floculante que garantice la correcta floculación del agua residual.
- Combinación de productos que garantice la formación de flóculos fuertes, resistentes y estables con gran velocidad de sedimentación.
- Combinación de productos que garantice una mejor clarificación del agua residual después de la sedimentación.
- Combinación de productos que garanticen el 90% o más de remoción de Turbiedad, Color y SST.

En la Tabla 9, se muestra un resumen con las combinaciones de productos seleccionados para garantizar el tratamiento del agua residual, basados en los criterios anteriores.

Tabla 9. Combinación de productos seleccionados para el tratamiento del agua residual con PH=8.

No	Proveedor	Coagulante	Floculante	Resultado del tratamiento.
1	ELQUIM	Sulfato de Aluminio.	A-514	
2			Vapen Floc S	
3	Chematek	Policloruro de Aluminio.	A-514	
4		Hidroxicloriguro de Aluminio.		
5	Vapensa	Vapen Floc.	Vapen Floc S	

3.3.7.1. Costos de operación en el tratamiento según la combinación de productos seleccionados.

El costo del tratamiento es, generalmente, el factor más importante para la selección de un coagulante o floculante en el tratamiento de las aguas residuales de una PTR y se calcula como el costo de las cantidades de coagulante y floculante empleados por volumen (m^3) de agua tratada. El estudio comparativo de costos de tratamientos usando distintos productos químicos debe tomar en consideración el costo global del tratamiento y no solamente el costo unitario de cada reactivo.

En la Tabla 10 se muestran los cálculos realizados teniendo en cuenta los volúmenes de agua tratada en la PTR en los últimos 5 años y las dosis de los productos seleccionados según los resultados obtenidos de las Pruebas de Jarras realizadas a escala de Laboratorio.

Datos para realizar los cálculos de los costos de operación:

- Valor Mínimo de agua residual tratada en los últimos 5 años: $626\,205\,m^3$.
- Valor Máximo de agua residual tratada en los últimos 5 años: $938\,913\,m^3$.
- Promedio de agua residual tratada en los últimos 5 años: $757\,945\,m^3$.
- Dosis de Sulfato de Aluminio: $150\,g/m^3$.
- Costo del Sulfato de Aluminio: 0,40 CUC/Kg.
- Dosis del Policloruro de Aluminio (PAC, Chematek): $50\,g/m^3$.
- Costo del Policloruro de Aluminio (PAC, Chematek): 0,58 Euro/Kg.
- Dosis del Hidroxicloruro de Aluminio (ACH, Chematek): $75\,g/m^3$.
- Costo del Hidroxicloruro de Aluminio (ACH, Chematek): 0,70 CUC/Kg.
- Dosis del ChemADD A-514 (Chematek): $0,5\,g/m^3$.
- Costo del ChemADD A-514 (Chematek): 3,92 Euro/Kg.
- Dosis del Vapen Floc (Policloruro de Aluminio, Vapensa): $75\,g/m^3$.
- Costo del Vapen Floc (Policloruro de Aluminio, Vapensa): 0,645 Euro/Kg.

- Dosis del Vapen Floc S (Vapensa): 0,5 g/m³.
- Costo del Vapen Floc S (Vapensa): 5,90 Euro/Kg.
- Tasa de cambio (Euro a CUC): 1,38.

Tabla 10. Cálculo de los costos asociados a cada producto en función de las dosis a aplicar y el volumen de agua a tratar (promedio en 5 años).

Valor (5 años)	Agua residual tratada. (m ³)	Dosis: 150 g/m ³ Cantidad de AL ₂ (SO ₄) ₃ (Kg)	Costo (0.4 CUC * Kg)	Dosis: 50 g/m ³ Cantidad de PAC (Litros)	Costo (0.80 CUC * Litro)	Dosis: 75 g/m ³ Cantidad de ACH (Litros)	Costo (0.70 CUC * Litros)	Dosis: 75 g/m ³ Cantidad de Vapen Floc (Litros)	Costo (0,89 CUC * Litro)	Dosis: 0.5 g/m ³ Cantidad de A-514 (Kg)	Costo (5.53 CUC * Kg)	Dosis: 0.5 g/m ³ Cantidad de Vapen Floc S (Kg)	Costo (8.32 CUC * Kg)
Min	626205	93931	\$37,572	31310	\$25,061	46965	\$32,876	46965	\$41,799	313	\$1,694	313	\$2,549
Máx	938913	140837	\$56,335	46946	\$37,575	70418	\$49,293	70418	\$62,672	469	\$2,540	469	\$3,822
Promedio	757945	113692	\$45,477	37897	\$30,333	56846	\$39,792	56846	\$50,593	379	\$2,050	379	\$3,086

Teniendo en cuenta los cálculos realizados en la tabla anterior, se realiza una comparación de los costos de operación asociados a cada una de las combinaciones propuestas (indicadas en la Tabla 9).

Como se puede observar en la Tabla 11, la combinación más factible desde el punto de vista económico es: utilizar Policloruro de Aluminio (Chematek) como coagulante, más el floculante ChemADD A-514. Es preciso destacar que en los ensayos realizados en cada una de las Fases, con esta combinación se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a la remoción de Turbiedad, Color y SST, por lo que técnicamente ofrece grandes posibilidades, pues las dosis de producto a utilizar son menores que cuando se emplea cualquier otra combinación.

Tabla 11. Costos en que se incurriría al implementar una de las combinaciones propuestas.

No	Proveedor	Coagulante	Floculante	Costos de Operación Anual. (CUC)
1	ELQUIM	Sulfato de Aluminio.	A-514	45 477 + 2 050 = 47 527
2			Vapen Floc S	45 477 + 3 086 = 48 563
3	Chematek	Policloruro de Aluminio.	A-514	30 333 + 2 050 = 32 383
4		Hidroxiclورو de Aluminio.		39 792 + 2 050 = 41 842
5	Vapensa	Vapen Floc.	Vapen Floc S	50 593 + 3 086 = 53 679

Conclusiones Parciales.

1. Se aplicó la metodología de Prueba de Jarras para la evaluación tanto del coagulante que se aplica en estos momentos como de los productos alternativos, concluyendo con la propuesta de las 5 combinaciones más efectivas para lograr mayor remoción de turbiedad, color y sólidos suspendidos totales.
2. Se demostró mediante la simulación de un proceso de neutralización con ácido sulfúrico la incidencia del PH sobre la efectividad del coagulante a utilizar, dando como resultado que cuando el PH tiene un valor de 8 las dosis de los coagulantes pueden ser menores.
3. Para los PH actuales del agua residual a tratar las dosis de alúmina requeridas son altas, sin que se obtengan los resultados deseados.
4. La aplicación de floculantes catiónicos conjuntamente con un coagulante reporta un incremento apreciable en la remoción de los parámetros estudiados. Estos productos tienen un costo elevado, pero esto queda compensado por las bajas dosis a aplicar, dando como resultado que los costos de operación sean insignificantes.
5. Los parámetros que rigen la operación del tratamiento físico-químico deben ser monitoreados continuamente, realizándose el ajuste sistemático de la dosificación de los productos químicos, en aras de corregir las desviaciones en la eficiencia del tratamiento.

Conclusiones generales.

1. Con este estudio se demostró que en las condiciones actuales el uso del sulfato de aluminio no solo resulta insuficiente, sino también muy costoso por las altas dosis que se requieren para lograr la eficiencia del tratamiento físico-químico.
2. Las pruebas realizadas demuestran que existen alternativas de productos o combinaciones de estos que son menos sensibles que el sulfato de aluminio a los cambios de PH y que reportan mejores resultados en la remoción de los parámetros investigados.
3. Se confirmó la necesidad de contar con un sistema de dosificación de ácido para neutralizar el PH del agua residual, lo cual incide significativamente en la calidad del proceso de coagulación-floculación, pues se pueden utilizar menores dosis de coagulantes, lo que reduce considerablemente los costos en el tratamiento.
4. Se comprobó la factibilidad técnica y económica de introducir un floculante catiónico para favorecer el proceso de floculación, lo que garantiza la formación de flóculos más resistentes y estables con una gran velocidad de asentamiento, independientemente del tipo de coagulante a utilizar.
5. Se demostró a escala de laboratorio que utilizar la combinación de productos: Policloruro de Aluminio más ChemAAD 514, ambos suministrados por la firma Chematek srl, resulta más factible técnica y económicamente que utilizar el Sulfato de Aluminio, aún cuando este se aplique conjuntamente con cualquier tipo de floculante.
6. Los resultados de esta investigación serán puesto a disposición de la DIP de Inversiones de Sostentamiento de Cuvempetrol para que sean considerados dentro del diseño de la Ingeniería del Proyecto de Reparación de los Sistemas de Tratamiento Físico-Químicos de la PTR.

Recomendaciones.

1. Diseñar, coordinar y realizar una prueba piloto a nivel de planta para aplicar el coagulante Policloruro de Aluminio y el floculante catiónico ChemAAD A-514 en las dosis propuestas en la Tabla 10.
2. Valorar el remplazo total o parcial del Sulfato de Aluminio a partir de los resultados de esta investigación y de la prueba recomendada en el punto anterior.
3. Realizar acciones de capacitación dirigidas al personal de dirección, técnico y de operación de la PTR, sobre los temas desarrollados en esta investigación, con vistas a fomentar nuevas prácticas de trabajo en cuanto a la preparación y manipulación de los productos químicos a utilizar en el tratamiento de las aguas residuales.
4. Elaborar un programa de trabajo para realizar pruebas de jarras de forma rutinaria en diferentes períodos del año, para evaluar el comportamiento de los productos químicos y ajustar las dosificaciones en función de la calidad del agua residual que llega a la PTR.
5. Valorar la gestión y adquisición de equipos que garanticen el monitoreo permanente de los parámetros que rigen la calidad del residual en los procesos de tratamiento físico-químicos de la PTR, garantizando la toma de acciones correctivas oportunas antes las desviaciones.

Bibliografía.

- Bochkarev, G.R., Kurbatov, P.V., & Kondrat'Ev, S.A. (2003). Intensification of coagulation purification of highly colored waters. *Journal of Mining Science*, 39(1), 94-101.
- Camacho, Fernando, & Leal, Aniuska. (2011, septiembre). Memorias del Curso: Efluentes de la Industria Petrolera.
- Degrémont. (1979). *Manual Técnico del Agua* (Cuarta Edición Española.). España: Urmo S.A. de Ediciones.
- Ghafari, S., Abdul, H., Hasnain, M., & Akbar, A. (2008). Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using polyaluminum chloride (PAC) and alum. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 650 – 656.
- Gorkgiproneftekhim. (1979). *Memoria Descriptiva del Proyecto Técnico I Etapa de la Planta de Tratamiento de Residuales. Refinería de Petróleo de Cienfuegos.* (No. III-5-3). Ciudad de Gorki, URSS.: Instituto Estatal de Gorki para la Proyección de las Empresas de la Industria de Refinación de Petróleo y Petroquímica.
- Lipesa. (1998). *Tratamiento Químico del Agua.* Caracas, Venezuela.: Editorial Impregraf.
- Mccurdy, K., Carlson, K., & Gregory, D. (2004). Floc morphology and cyclic shearing recovery: comparison of alum and polyaluminum chloride coagulants. *Water Research*, 38, 486-494.

- Metcalf & Eddy, Inc. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (Fourth Edition.). Recuperado a partir de <http://www.tup.tsinghua.edu.cn>
- Murillo Castaño, Diana M. (2011). *Análisis de la influencia de dos materias primas coagulantes en el aluminio residual del agua tratada*. Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia.
- Orchidis. (2014, febrero 25). Multiplace Flottatest. Recuperado a partir de <http://www.orchidis.com/en/instrumentation-and-apparatus/multiplace-flottatest/multiplace-flottatest,686.php>
- Ortega Viera, Lianys. (2008). *Estudio integral de la eficiencia y eficacia de la Planta de Tratamiento de Residuales de la Refinería de Petróleo «Camilo Cienfuegos», en sus cuatro primeros meses de trabajo*. Instituto Politécnico Superior «José Antonio Echeverría» (CUJAE), La Habana.
- Pérez García, Daniel. (2012). *Propuestas de mejoras al proceso físico-químico de la planta de tratamiento de aguas residuales de la refinería de petróleo «Camilo Cienfuegos»*. Universidad «Carlos Rafael Rodríguez», Cienfuegos.
- Romero, C., Solórzano, R., Abreu, O., Brizuela, L., & Pérez, Z. (s. f.). Síntesis de un polímero inorgánico de aluminio y su uso para clarificación de agua. *Revista Ingeniería UC*, 14(3), 16-23.
- Sette Ramalho, Rubens. (2006). *Tratamiento de Aguas Residuales* (Second Edition.). Barcelona, España: Editorial Reverté, S.A. Recuperado a partir de <http://www.reverte.com>
- Shen, Yh., & Dempsey, B. (1998). Synthesis and speciation of polyaluminum chloride for water treatment. *Environment International*, 24(8), 899-910.

- Sinha, S., Yoon, Y., Amy, G., & Yoon, J. (2004). Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes. *Chemosphere*, 57, 1115-1122.
- SNF Floerger. (2014, febrero 20). Preparation of Organic Polymers, Catalog SNF «Water Treatment 1_E». Recuperado a partir de <http://www.snf-group.com/category/1>
- Van Benschoten, J.E., & Edzwald, J.K. (1990). Chemical aspects of coagulation using aluminum salts: Hydrolytic reaction of alum and polyaluminum chloride. *Water Research*, 24, 1519–1526.
- Wikipedia. (2014). Turbidez. [http:// es.wikipedia.org/wiki/Turbidez](http://es.wikipedia.org/wiki/Turbidez).
- Ye, C., Wang, D., Shi, B., & Yu, J. (2007). Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: Role of electrostatic patch. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 294, 163-173.
- Zouboulis, A., Traskas, G., & Samaras, P. (2008). Comparison of efficiency between polyaluminum chloride and aluminum sulphate coagulants during fullscale experiments in a drinking water treatment plant. *Separation Science and Technology*, 43(6), 1507-1519.

Anexo 1. Ejemplo de la metodología o procedimiento para la realización de las Pruebas de Jarras.

Metodología para las Pruebas de Jarras:

A escala de laboratorio, una preparación óptima de las soluciones de polímeros evitará resultados que no se pueden reproducir a escala industrial. Para preparar pequeñas cantidades de solución (100-200 mililitros), es necesario una cantidad mínima de equipos: a) Agitadores: estos pueden ser agitadores magnéticos o mecánicos. Su objetivo es crear una agitación suficiente para dispersar los productos en el agua. b) Vasos de precipitados: en plástico o vidrio con un volumen de entre 200 y 1 000 mililitros. c) Balanzas de precisión: estos deben ser capaces de ponderar con una precisión de 0,001 gramos. d) Una espátula y una gorra de pesaje para productos en forma sólida. e) Las jeringas de plástico para la inyección de productos en forma líquida.

La preparación de los productos puede realizarse partiendo de los tres principales formatos comerciales, de la siguiente forma:

Productos Líquidos:



La inyección de un coagulante no requiere ninguna precaución especial ya que el producto ya está en forma acuosa.



Después de una agitación vigorosa, la solución está lista para su uso en tan sólo unos segundos.



La apariencia final de la solución debería ser de la siguiente manera: No viscosidad aparente, translúcido (a excepción de las sales de hierro) y homogénea.

Productos en Emulsión:



La emulsión se inyecta en el vórtice creado por la agitación. Además, toda la cantidad de la emulsión se debe añadir tan rápidamente como sea posible.



Después de la inyección, el vórtice se cierra tras el aumento de la viscosidad de la solución.



Después de 10 minutos, la solución debe ser viscosa, blanco y homogénea.

Productos en polvo y grano :



En contraste con las emulsiones, los productos sólidos se añaden lentamente y en el vórtice: el objetivo de hidratar cada grano por separado para evitar su aglomeración.

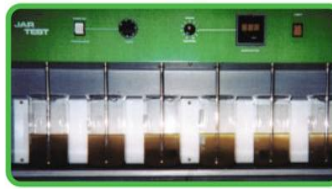


Después de la adición del sólido, las partículas a medida que están hidratados, tienden a hincharse y volverse translúcido. El vórtice se cierra tras el aumento de la viscosidad.

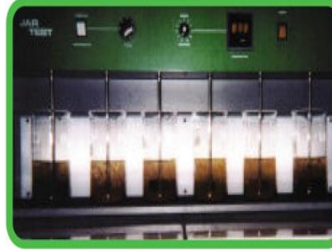


Después de 40 minutos de agitación para las perlas y 60 minutos como mínimo para los polvos, la solución debe tener una viscosidad aparente y no hay partículas translúcidas (partículas no disueltas de polímero).

El procedimiento a seguir para realizar los ensayos es el siguiente:



1- La inyección de los reactivos: después de preparar las diferentes soluciones de los reactivos que se van a comparar, la inyección debe ser simultánea y en dosis predeterminadas.



2- El mezclado del reactivo en el efluente: después de la inyección, una fase de mezcla es necesaria para distribuir el reactivo de todo el efluente. Estas fases de mezcla puede variar en el tiempo y en la velocidad. Por ejemplo: Para un coagulante: 250 rpm durante 2 minutos y luego 40 rpm durante 15 minutos. Para un floculante: 250 rpm durante 10 s después de 40 rpm durante 5 minutos.



3- Los flóculos de asentamiento: Una vez formados los flóculos, la fase de sedimentación comienza con un tiempo promedio de 20 minutos por coagulantes y floculantes para 10 minutos.

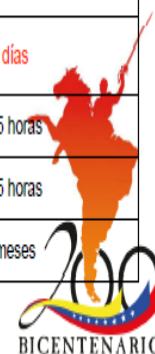
4- Los principales parámetros a controlar durante las pruebas de laboratorio son: Tiempo de reacción, Tamaño de flóculos, el tiempo de asentamiento, clarificación, Mezcla y estabilidad del flóculo.

Resultados inesperados en el laboratorio pueden deberse a: a) Una mala mezcla del reactivo: la alta viscosidad de floculantes orgánicos puede hacer que sea difícil para mezclar, b) Una sobredosis: En ciertas dosis, las cargas iónicas (+) o (-) que se inducen en el efluentes son demasiado altos y tendrá un efecto de repulsión de las partículas.

Fuente: (SNF FLOERGER, Catálogo de Tratamiento de Aguas).

Anexo 2: Manejo y preservación de las muestras.

Análisis	Envase	Volumen Mínimo de Muestra (ml)	Tipo de muestra	Preservación	Tiempo Máximo Recomendado de Almacenamiento según SME ^{1*}
Aceites y Grasas	V(*)	1000	I	H ₂ SO ₄ o HCl	28 días
Acidez	P, V (B)	100	I	Refrigerar	24 horas
Alcalinidad	P, V	200	I	Refrigerar	24 horas
Boro	P (PTFE) o cuarzo	1000	I, C	No requiere	28 días
Bromuro	P, V	100	I, C	No requiere	28 días
Carbono Orgánico Total	V (B)	100	I, C	Analizar inmediatamente o añadir HCl, H ₃ PO ₄ o H ₂ SO ₄ a pH <2, refrigerar	7 días
Cianuro total	P, V	1000	I, C	NaOH a pH >12, refrigerar en oscuridad	24 horas
Cloro residual total	P, V	500	I	Analizar inmediatamente	0,25 horas
Clorofila	P, V	500	I	Sin filtrar, oscuridad 4°C, filtrado, oscuridad -20°C	24- 48 horas
Cloruros	P, V	50	I, C	No requiere	NC
Color	P, V	500	I, C	Refrigerar	48 horas
Conductividad	P, V	500	I, C	Refrigerar	28 días
DBO	P, V	1000	I, C	Refrigerar	6 horas
DQO	P, V	100	I, C	Analizar inmediatamente o añadir H ₂ SO ₄ a pH<2	7 días
Dióxido de carbono	P, V	100	I	Analizar inmediatamente	0,25 horas
Dióxido de carbono	P, V	500	I	Analizar inmediatamente	0,25 horas
Dureza	P, V	100	I, C	HNO ₃ o H ₂ SO ₄ a pH <2	6 meses

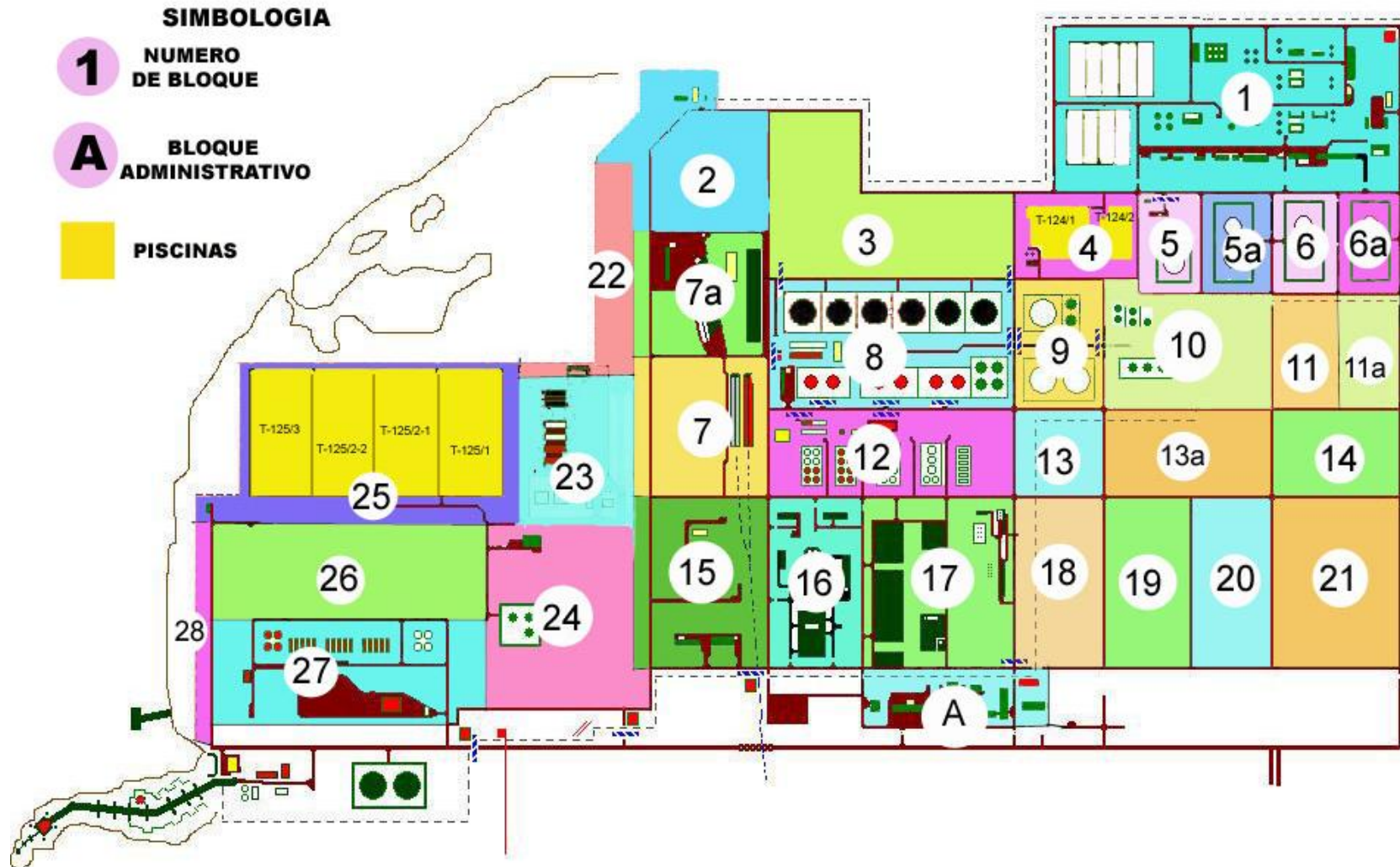


Análisis	Envase	Volumen Mínimo de Muestra (ml)	Tipo de muestra	Preservación	Tiempo Máximo Recomendado de Almacenamiento según SME ^{1*}
Fenol	P, V, PTFE	500	I, C	H ₂ SO ₄ a pH <2, refrigerar, analizar inmediatamente	NC
Fosfatos	V (A)	100	I	Para fosfatos disueltos, filtrar inmediatamente, refrigerar	48 horas
Fluoruro	P	100	I, C	No requiere	28 días
Yodo	P, V	500	I	Analizar inmediatamente	0,25 horas
Mercurio	P (A), V (A)	1000	I, C	HNO ₃ a pH <2, refrigerar a 4°C	28 días
Metales	P (A), V (A)	1000	I, C	Para metales disueltos filtrar inmediatamente, HNO ₃ a pH <2	6 meses
Cromo IV	P (A), V (A)	1000	I	Refrigerar	24 horas
Nitrato	P, V	100	I, C	Analizar inmediatamente, refrigerar	48 horas
Nitrato + Nitrito	P, V	200	I, C	H ₂ SO ₄ a pH <2, refrigerar	1-2 días
Nitrito	P, V	100	I, C	Analizar inmediatamente, refrigerar	Ninguna
Nitrógeno amoniacal	P, V	500	I, C	Analizar inmediatamente o añadir H ₂ SO ₄ a pH <2, refrigerar	7 días
Nitrógeno orgánico (Kjeldhal)	P, V	500	I, C	Refrigerar, añadir H ₂ SO ₄ a pH <2	7 días
Olor	V	500	I	Analizar inmediatamente, refrigerar	6 horas

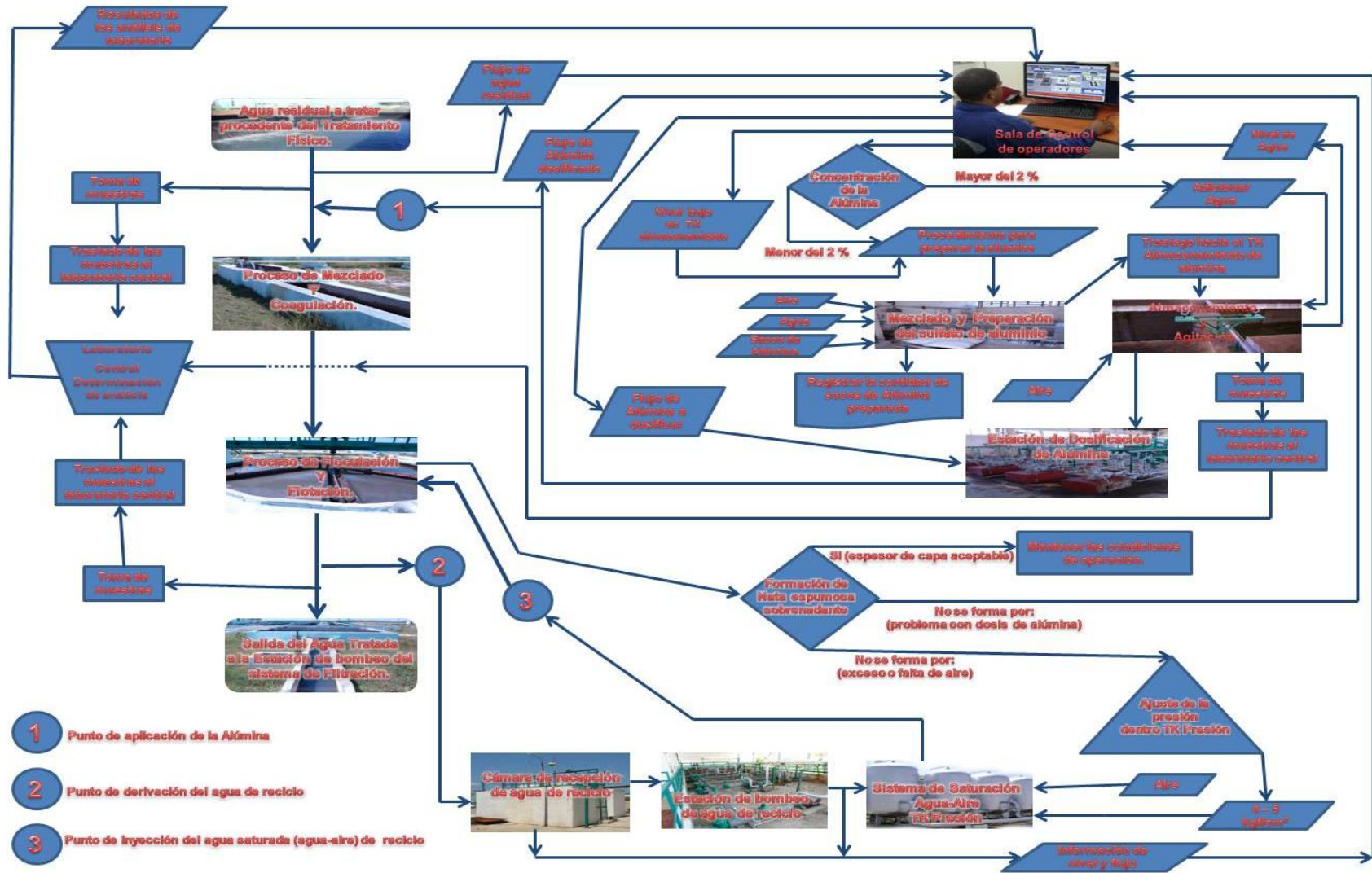


Fuente: (INTEVEP-PDVSA, Memorias del curso: Efluentes de la Industria Petrolera).

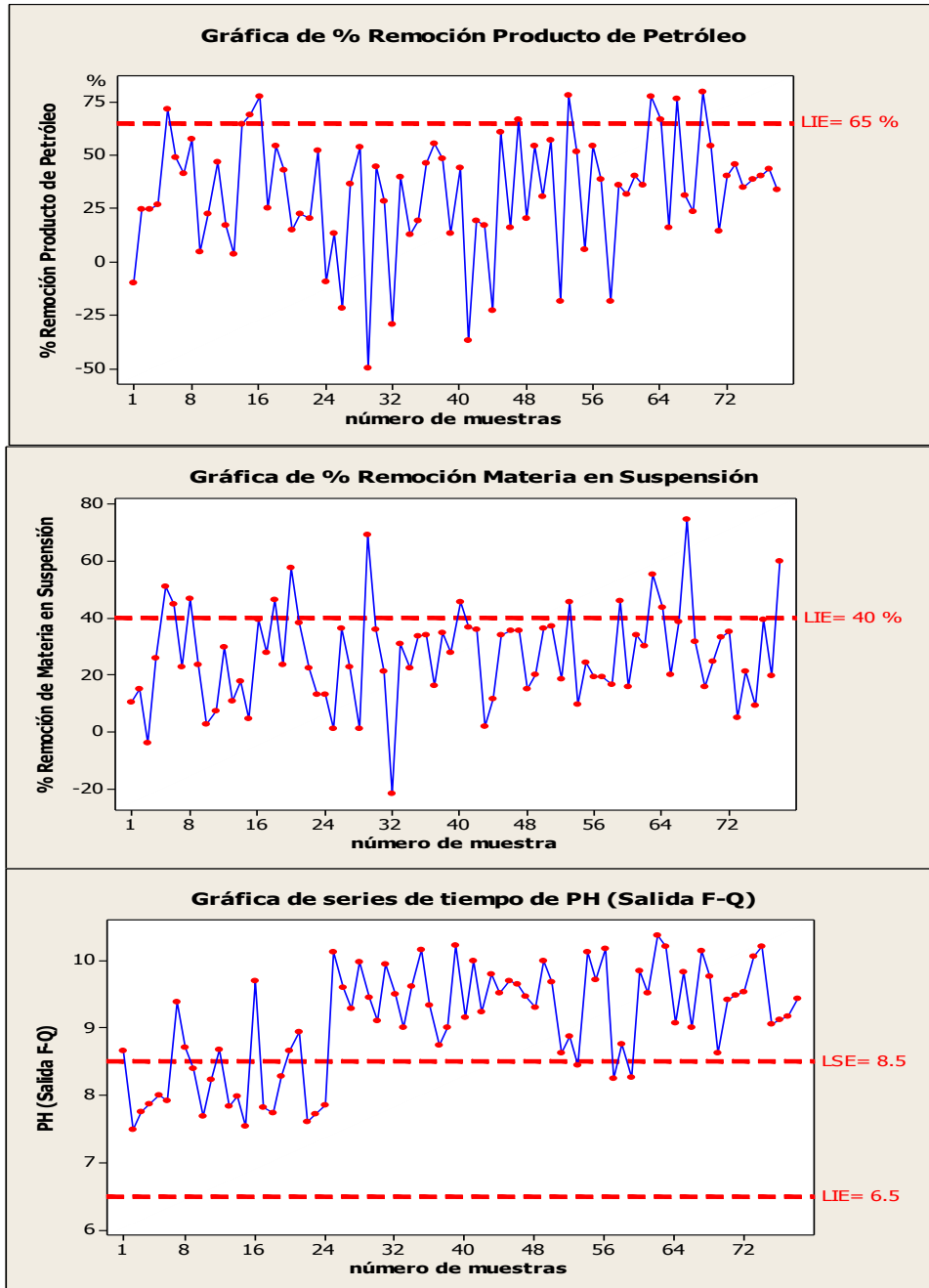
Anexo 3: Plan General por bloques de la refinería de petróleo “Camilo Cienfuegos”.



Anexo 4: Diagrama de flujo del tratamiento físico-químico de la PTR.



Anexo 5. Gráficas de comportamiento de PH, % de Remoción de Productos de Petróleo y Materia en Suspensión en el proceso físico-químico de la PTR entre los años 2008 y 2012.



Anexo 6. Resultados de las Pruebas de Jarras realizadas con agua residual.

Agua Cruda Entrada Tratamiento Físico-Químico					Dosificación de Reactivos Químicos					Observaciones Visuales		Agua Sedimentada						
Jarra No.	PH Inicial	Color (Pt/Co) 465 nm Inicial	Turbiedad Inicial (FAU)	SST (mg/l) Inicial	PH Ajustado	Coagulante Dosis empleada / Tipo mg/l	Floculante Dosis empleada / Tipo mg/l			Tiempo Formación Floculo (minutos)	Índice Willcomb	PH Final	Turbiedad Final (FAU)	Remoción Turbiedad %	Color final	Remoción Color %	SST final	Remoción SST %
II FASE																		
1	9.74	615	84	112	-	50	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-		9.48	79	5.95	605	1.63	109	2.68
2	9.74	615	84	112	-	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	2	4	9.36	44	47.62	343	44.23	51	54.46
3	9.74	615	84	112	-	150	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1	4	9.21	14	83.33	141	77.07	15	86.61
4	9.74	615	84	112	-	200	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1	6	9.1	12	85.71	108	82.44	10	91.07
1	9.74	615	84	112	--	50	PAC	-	-	1	6	9.59	11	86.90	116	81.14	10	91.07
2	9.74	615	84	112	-	100	PAC	-	-	1	6	9.44	7	91.67	67	89.11	6	94.64
3	9.74	615	84	112	-	150	PAC	-	-	1	6	9.29	6	92.86	45	92.68	4	96.43
4	9.74	615	84	112	-	200	PAC	-	-	1	6	9.15	6	92.86	45	92.68	3	97.32
1	9.74	615	84	112	-	50	ACH	-	-	1	6	9.68	16	80.95	214	65.20	31	72.32
2	9.74	615	84	112	-	100	ACH	-	-	1	6	9.62	8	90.48	88	85.69	7	93.75
3	9.74	615	84	112	-	150	ACH	-	-	1	6	9.58	7	91.67	86	86.02	8	92.86
4	9.74	615	84	112	-	200	ACH	-	-	1	6	9.55	7	91.67	69	88.78	6	94.64
1	9.74	615	84	112	-	50	Vapen Floc	-	-	1	6	9.69	38	54.76	369	40.00	49	56.25
2	9.74	615	84	112	-	100	Vapen Floc	-	-	1	6	9.67	16	80.95	153	75.12	17	84.82
3	9.74	615	84	112	-	150	Vapen Floc	-	-	1	6	9.65	14	83.33	121	80.33	14	87.50
4	9.74	615	84	112	-	200	Vapen Floc	-	-	1	6	9.65	10	88.10	77	87.48	8	92.86
1	9.74	615	84	112	-	50	SFC 45	-	-	1	4	9.64	43	48.81	346	43.74	52	53.57
2	9.74	615	84	112	-	100	SFC 45	-	-	2	4	9.67	51	39.29	406	33.98	57	49.11
3	9.74	615	84	112	-	150	SFC 45	-	-	2	4	9.6	57	32.14	450	26.83	61	45.54
4	9.74	615	84	112	-	200	SFC 45	-	-	2	4	9.58	56	33.33	458	25.53	56	50.00

III FASE																		
1	10	615	84	112	7	50	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1	6	7.24	32	61.90	325	47.15	25	77.68
2	10	615	84	112	7.5	50	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1	6	7.57	15	82.14	137	77.72	16	85.71
3	10	615	84	112	8	50	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1	6	7.89	15	82.14	145	76.42	17	84.82
4	10	615	84	112	8.5	50	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1	6	8.18	18	78.57	163	73.50	19	83.04
1	10	615	84	112	7	50	PAC	-	-	1	6	7.23	17	79.76	145	76.42	12	89.29
2	10	615	84	112	7.5	50	PAC	-	-	1	6	7.53	8	90.48	59	90.41	4	96.43
3	10	615	84	112	8	50	PAC	-	-	1	6	7.91	7	91.67	58	90.57	4	96.43
4	10	615	84	112	8.5	50	PAC	-	-	1	6	8.23	7	91.67	62	89.92	4	96.43
1	10	615	84	112	7	50	ACH	-	-	1	6	7.46	40	52.38	353	42.60	40	64.29
2	10	615	84	112	7.5	50	ACH	-	-	1	6	7.83	11	86.90	112	81.79	10	91.07
3	10	615	84	112	8	50	ACH	-	-	1	6	8.18	11	86.90	85	86.18	8	92.86
4	10	615	84	112	8.5	50	ACH	-	-	1	6	8.42	7	91.67	75	87.80	8	92.86
1	10	615	84	112	7	50	Vapen Floc	-	-	1	6	7.23	53	36.90	473	23.09	62	44.64
2	10	615	84	112	7.5	50	Vapen Floc	-	-	1	6	7.73	13	84.52	122	80.16	14	87.50
3	10	615	84	112	8	50	Vapen Floc	-	-	1	6	8.19	14	83.33	124	79.84	13	88.39
4	10	615	84	112	8.5	50	Vapen Floc	-	-	1	6	8.56	10	88.10	98	84.07	10	91.07
IV FASE																		
1	10	615	84	112	8	10	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	2	6	7.98	32	61.90	282	54.15	42	62.50
2	10	615	84	112	8	20	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	2	6	7.92	25	70.24	220	64.23	29	74.11
3	10	615	84	112	8	30	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	2	6	7.87	19	77.38	181	70.57	24	78.57
4	10	615	84	112	8	40	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	2	6	7.82	15	82.14	147	76.10	18	83.93
3	10	615	84	112	8	50	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1	6	7.89	15	82.14	145	76.42	17	84.82
1	10	615	84	112	8	75	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1	6	7.9	12	85.71	118	80.81	14	87.50
2	10	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1	6	7.8	9	89.29	108	82.44	10	91.07
3	10	615	84	112	8	125	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1	6	7.8	9	89.29	125	79.67	10	91.07
4	10	615	84	112	8	150	AL ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1	6	7.8	7	91.67	72	88.29	7	93.75
1	10	615	84	112	8	10	PAC	-	-	2	6	8	58	30.95	586	4.72	66	41.07

2	10	615	84	112	8	20	PAC	-	-	2	6	7.97	27	67.86	314	48.94	27	75.89
3	10	615	84	112	8	30	PAC	-	-	1	6	7.91	22	73.81	222	63.90	17	84.82
4	10	615	84	112	8	40	PAC	-	-	1	6	7.88	18	78.57	205	66.67	15	86.61
3	10	615	84	112	8	50	PAC	-	-	1	6	7.91	7	91.67	58	90.57	4	96.43
1	10	615	84	112	8	75	PAC	-	-	1	6	7.9	8	90.48	64	89.59	8	92.86
2	10	615	84	112	8	100	PAC	-	-	1	6	7.9	7	91.67	73	88.13	8	92.86
3	10	615	84	112	8	125	PAC	-	-	1	6	7.8	8	90.48	70	88.62	8	92.86
4	10	615	84	112	8	150	PAC	-	-	1	6	7.8	7	91.67	65	89.43	7	93.75
1	10	615	84	112	8	10	ACH	-	-	1	6	7.99	52	38.10	511	16.91	55	50.89
2	10	615	84	112	8	20	ACH	-	-	1	6	7.98	28	66.67	282	54.15	23	79.46
3	10	615	84	112	8	30	ACH	-	-	1	6	7.95	23	72.62	238	61.30	19	83.04
4	10	615	84	112	8	40	ACH	-	-	1	6	7.91	22	73.81	228	62.93	16	85.71
3	10	615	84	112	8	50	ACH	-	-	1	6	8.18	11	86.90	85	86.18	8	92.86
1	10	615	84	112	8	75	ACH	-	-	1	6	7.9	7	91.67	85	86.18	9	91.96
2	10	615	84	112	8	100	ACH	-	-	1	6	7.9	7	91.67	79	87.15	8	92.86
3	10	615	84	112	8	125	ACH	-	-	1	6	7.9	9	89.29	95	84.55	9	91.96
4	10	615	84	112	8	150	ACH	-	-	1	6	7.8	8	90.48	79	87.15	9	91.96
1	10	615	84	112	8	10	Vapen Floc	-	-	1	6	7.99	120	-42.86	1033	-67.97	143	-27.68
2	10	615	84	112	8	20	Vapen Floc	-	-	1	6	7.98	96	-14.29	903	-46.83	116	-3.57
3	10	615	84	112	8	30	Vapen Floc	-	-	1	6	7.95	17	79.76	173	71.87	21	81.25
4	10	615	84	112	8	40	Vapen Floc	-	-	1	6	7.92	12	85.71	159	74.15	19	83.04
3	10	615	84	112	8	50	Vapen Floc	-	-	1	6	8.19	14	83.33	124	79.84	13	88.39
1	10	615	84	112	8	75	Vapen Floc	-	-	1	6	7.9	8	90.48	77	87.48	7	93.75
2	10	615	84	112	8	100	Vapen Floc	-	-	1	6	7.9	7	91.67	66	89.27	6	94.64
3	10	615	84	112	8	125	Vapen Floc	-	-	1	6	7.8	6	92.86	56	90.89	5	95.54
4	10	615	84	112	8	150	Vapen Floc	-	-	1	6	7.8	6	92.86	61	90.08	6	94.64
V FASE																		
1	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	A-504	1	10	7.8	10	88.10	151	75.45	12	89.29

2	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	A-514	1	10	7.8	5	94.05	63	89.76	6	94.64
3	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	Vfloc A	1	10	7.8	11	86.90	141	77.07	10	91.07
4	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	Vfloc S	1	10	7.8	5	94.05	86	86.02	5	95.54
1	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	AN 956 VHM	1	10	7.8	11	86.90	144	76.59	9	91.96
2	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	FO 4800 SSH	1	10	7.8	7	91.67	77	87.48	6	94.64
3	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	FAM 4802	1	10	7.8	6	92.86	81	86.83	5	95.54
4	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	FA 920 SH	1	10	7.8	14	83.33	142	76.91	9	91.96
1	9.18	615	84	112	8	100	PAC	0.5	A-504	1	10	7.9	9	89.29	117	80.98	8	92.86
2	9.18	615	84	112	8	100	PAC	0.5	A-514	1	10	7.9	5	94.05	59	90.41	3	97.32
3	9.18	615	84	112	8	100	ACH	0.5	A-504	1	10	7.9	17	79.76	211	65.69	15	86.61
4	9.18	615	84	112	8	100	ACH	0.5	A-514	1	10	7.9	5	94.05	80	86.99	6	94.64
1	9.18	615	84	112	8	100	Vapen Floc	0.5	Vfloc A	1	10	7.9	7	91.67	100	83.74	7	93.75
2	9.18	615	84	112	8	100	Vapen Floc	0.5	Vfloc S	1	10	7.9	5	94.05	71	88.46	5	95.54
VI FASE																		
1	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.25	A-514	1	10	7.8	7	91.67	97	84.23	7	93.75
2	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	A-514	1	10	7.8	5	94.05	63	89.76	6	94.64
2	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.75	A-514	1	10	7.8	8	90.48	107	82.60	7	93.75
3	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.25	Vfloc S	1	10	7.8	10	88.10	125	79.67	8	92.86
4	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	Vfloc S	1	10	7.8	5	94.05	86	86.02	5	95.54
4	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.75	Vfloc S	1	10	7.8	11	86.90	129	79.02	10	91.07
1	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.25	FO 4800 SSH	1	10	7.8	8	90.48	105	82.93	8	92.86
2	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	FO 4800 SSH	1	10	7.8	7	91.67	77	87.48	6	94.64
2	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.75	FO 4800 SSH	1	10	7.8	11	86.90	101	83.58	9	91.96
3	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.25	FAM 4802	1	10	7.8	8	90.48	103	83.25	8	92.86
3	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.5	FAM 4802	1	10	7.8	6	92.86	81	86.83	5	95.54
4	9.18	615	84	112	8	100	AL ₂ (SO ₄) ₃	0.75	FAM 4802	1	10	7.8	8	90.48	97	84.23	7	93.75
1	9.18	615	84	112	8	100	PAC	0.25	A-514	1	10	7.9	6	92.86	57	90.73	5	95.54
2	9.18	615	84	112	8	100	PAC	0.5	A-514	1	10	7.9	5	94.05	59	90.41	3	97.32

Anexos

2	9.18	615	84	112	8	100	PAC	0.75	A-514	1	10	7.9	4	95.24	64	89.59	6	94.64
3	9.18	615	84	112	8	100	ACH	0.25	A-514	1	10	7.9	4	95.24	51	91.71	3	97.32
3	9.18	615	84	112	8	100	ACH	0.5	A-514	1	10	7.9	5	94.05	80	86.99	6	94.64
4	9.18	615	84	112	8	100	ACH	0.75	A-514	1	10	7.9	5	94.05	70	88.62	6	94.64
1	9.18	615	84	112	8	100	Vapen Floc	0.25	Vfloc S	1	10	7.9	5	94.05	59	90.41	4	96.43
2	9.18	615	84	112	8	100	Vapen Floc	0.5	Vfloc S	1	10	7.9	5	94.05	71	88.46	5	95.54
2	9.18	615	84	112	8	100	Vapen Floc	0.75	Vfloc S	1	10	7.9	5	94.05	62	89.92	4	96.43