



Título del Trabajo Fin de Máster:

***ESTUDIO DEL TRATAMIENTO FÍSICO-
QUÍMICO DE LAS AGUAS RESIDUALES
DE UNA INDUSTRIA DE PROCESADO Y
CONGELADO DE VERDURAS***

Autor:

MARC SIGALAT NAVARRO

Director/es:

ENRIQUE JAVIER ASENSI DASI

Fecha: JUNIO, 2012

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN: TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO Y JAR-TEST	3
1.1.	Coagulación.....	4
1.1.1.	Teoría de la doble capa eléctrica	4
1.1.2.	Mecanismos de coagulación.....	7
1.1.3.	Sales de aluminio y hierro.....	9
1.1.4.	Polímeros orgánicos sintéticos	13
1.2.	Floculación	15
1.3.	Sedimentación, flotación y filtración.....	16
1.4.	Ensayo “Jar-Test”	17
1.5.	Consideraciones de una industria cárnica.....	19
2.	OBJETIVOS DEL TRABAJO	22
3.	EMBUTIDOS F. MARTINEZ R. S.A.	23
3.1.	Límites de vertido	26
4.	MATERIAL Y REACTIVOS UTILIZADOS	28
4.1.	Material	28
4.2.	Reactivos	29
5.	PROCEDIMIENTO	31

5.1. Determinaciones	31
5.2. Parámetros a determinar.....	33
5.3. Condiciones iniciales	36
5.4. Etapas de la fase experimental	39
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
6.1. Alternativas de tratamiento propuestas.....	45
6.2. Intervalo de pH óptimo para los dos coagulantes empleados	72
6.3. Comparativa entre los dos coagulantes sin polielectrolito sobre los parámetros estudiados	77
6.4. Comparativa entre los dos polielectrolitos sobre el fango generado y el porcentaje de turbidez eliminada	80
6.5. Comparativa entre las cuatro alternativas de tratamiento y decisión final	82
7. DISEÑO DE LA INSTALACIÓN INDUSTRIAL	87
7.1. Preparación del polielectrolito.....	88
7.2. Preparación del coagulante.....	91
7.3. Cámara de floculación	92
7.4. Decantador	96
8. CONCLUSIONES	97
9. BIBLIOGRAFÍA	99

1. INTRODUCCIÓN: TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO Y JAR-TEST

El tratamiento físico-químico puede constituir una única etapa dentro del tratamiento del agua residual o bien puede interponerse como proceso de depuración complementario entre el pretratamiento y el tratamiento biológico.

La finalidad del tratamiento físico-químico consiste en la eliminación de las materias finas en suspensión no decantables, y de las materias coloidales. Estas partículas coloidales se componen de sílice coloidal, arcilla y/o partículas orgánicas las cuales presentan gran estabilidad en el agua con un tamaño comprendido entre 0,001 y 1 μm . Constituyen una parte importante de la contaminación ya que son la causa principal de la turbidez y color 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 estabilidad de los coloides es proporcionada por las cargas electrostáticas, generalmente negativas, que poseen en la superficie. Aparece por tanto una fuerza repulsiva cuando se aproximan entre sí, impidiendo la aglomeración para una posible sedimentación posterior. Cabe señalar que, hidróxidos de hierro y aluminio suelen tener las cargas positivas. Para romper dicha estabilización, se necesita de fuerzas de atracción como las fuerzas de Van der Waals y el movimiento Browniano.

El tratamiento físico-químico del agua residual tiene como finalidad, mediante la adición de ciertos productos químicos, la alteración del estado físico de estas sustancias que permanecerían por tiempo indefinido de forma estable para convertirlas en partículas susceptibles de separación por sedimentación o flotación. En el primer paso, la coagulación, se desestabilizan los coloides por neutralización de sus cargas. Posteriormente, en la floculación, se forman los flóculos como resultado de la colisión y adherencia entre partículas coaguladas, aumentando su volumen y peso de forma que puedan decantar.

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.

1.1. Coagulación

Las partículas coloidales son estables durante largos períodos de tiempo y presentan un tamaño entre 10^{-3} y 10^{-6} , éstas son el sílice coloidal, la arcilla, los óxidos metálicos hidratados, las bacterias, las proteínas, etc; aportando turbidez y color al agua. En condiciones normales no se pueden eliminar por sedimentación/flotación ya que las *fuerzas electrostáticas* impiden que se agreguen las partículas por repulsión y el *movimiento Browniano* mantiene las partículas en suspensión.

La coagulación consiste en la desestabilización de las partículas coloidales cargadas electrostáticamente mediante la adición de un compuesto químico denominado coagulante. Éste puede ser FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃, Al₂(SO₄)₃ y Ca(OH)₂. Además, la coagulación puede estar ayudada de polímeros orgánicos sintéticos de viscosidad elevada denominados polielectrolitos. Es necesario conseguir una mezcla rápida generando turbulencia por medios mecánicos o hidráulicos para dispersar rápida y uniformemente el coagulante en el agua.

1.1.1. Teoría de la doble capa eléctrica

Las partículas coloides sólidas son portadoras de una carga eléctrica. El signo de esta carga primaria puede ser positivo o negativo, aunque la mayor parte de coloides de las aguas y aguas residuales desarrollan una carga primaria negativa. Esta carga puede tener diferentes orígenes siendo los más importantes la ionización de determinados grupos funcionales (carboxilo, hidroxilo, sulfato y amino) y la adsorción diferencial de los iones de diferentes cargas de la disolución. Dicha carga primaria de las partículas atrae iones de signo opuesto (contraiones) que acaban neutralizando esa carga primaria, por lo tanto, la dispersión coloidal no tiene carga eléctrica neta.

Existe un equilibrio entre dos fuerzas, la atracción electrostática y la difusión. La atracción electrostática atrae los iones hacia la superficie de las partículas, y la difusión hace que los iones vayan de mayor a menor concentración, alejando los iones de los coloides. El resultado de estas dos fuerzas opuestas da lugar a la formación de una nube difusa de iones alrededor de las partículas. Esto se conoce como la doble capa eléctrica.

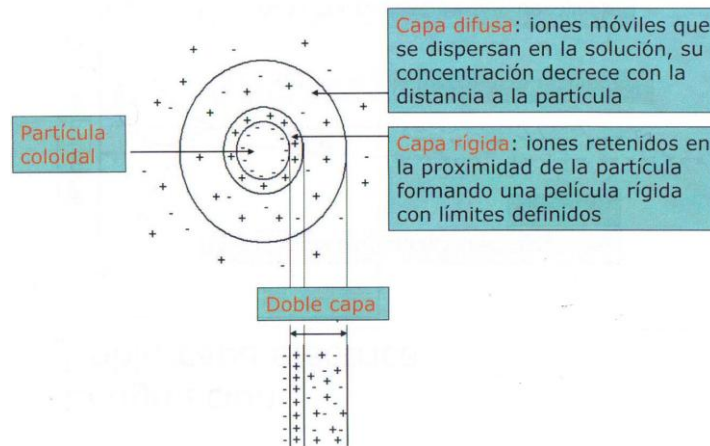


Figura 1. Esquema de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas coloidales

Como consecuencia de un exceso de cationes en la superficie de la partícula, se genera una diferencia de potencial electrostático, siendo máximo en la superficie de la partícula y disminuyendo a medida que aumenta la distancia a la misma. Cuando la fuerza iónica es intensa, este potencial disminuye a cero a una distancia menor, por ello, en estos casos, las fuerzas repulsivas son menores.

Cuando se acercan dos partículas coloidales se produce una interacción entre sus capas difusas dando lugar a una *fuerza repulsiva* (V_r^0) que impide la unión de ambas partículas. Entre estas capas difusas también se generan *fuerzas de interacción, atractivas o de Van der Waals* (V_a^0) responsables de la agregación de coloides.

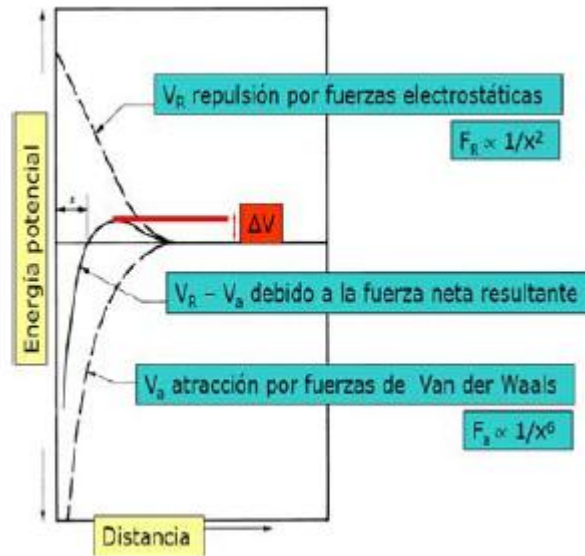


Figura 2. Esquema de fuerzas que intervienen en los coloides

La suma de ambas fuerzas determina la estabilidad de los coloides, que pueden tener una fuerza resultante atractiva o repulsiva. Para fuerzas iónicas bajas, suele predominar la repulsión. Esta repulsión neta constituye una energía de activación que debe superarse haciéndola más pequeña o incluso nula para que dominen las fuerzas de atracción y se produzca la agregación.

El potencial Z es una medida de esta fuerza de repulsión. Para coloides en fuentes de agua natural, con un pH entre 5 y 8, oscila entre -15 y -30 mV. Cuanto mayor es, en valor absoluto, mayor es la carga de la partícula. A medida que disminuye el potencial Z las partículas pueden aproximarse aumentando la posibilidad de una colisión. Los coagulantes proporcionan cargas de signo contrario para eliminar ese potencial.

La coagulación es por tanto el proceso de desestabilización de las partículas coloidales con objeto de anular o disminuir las fuerzas de repulsión.

1.1.2. Mecanismos de coagulación

- *Compresión de la doble capa*

Cuando aumenta la concentración total de iones, es decir la fuerza iónica, en la solución acuosa, aumenta la concentración de contraiones en la capa difusa. Ello genera una disminución del volumen de dicha capa haciendo desaparecer la barrera potencial positiva y priorizando por tanto las fuerzas atractivas frente a las repulsivas. En este momento, comienza a producirse el crecimiento del tamaño de las partículas de la floculación.

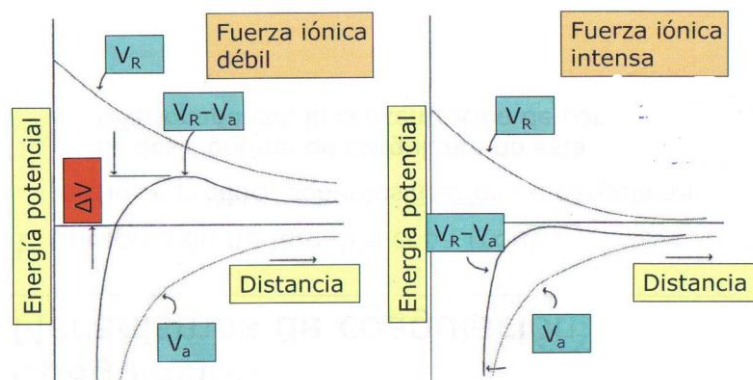


Figura 3. Efecto de la fuerza iónica respecto a la barrera potencial

Si utilizamos un coagulante de estas características conseguiremos un mejor funcionamiento según se añada más coagulante sin llegar a producirse nunca una sobredosificación del mismo. Además, la dosis óptima de coagulante no está relacionada con la concentración de las partículas coloidales sino más bien con la de contraiones existentes en la disolución.

- *Neutralización de la carga*

La neutralización de la carga puede darse de dos formas:

- Adicionando cationes de mayor valencia que se adsorben sobre la superficie de las partículas y reduce el potencial del coloide en la superficie de éste.
- Realizando un control de pH; en un sistema convencional de clarificación con un pH de 6 a 8, los coagulantes proporcionan las cargas positivas para reducir la magnitud del potencial.

Si existe sobredosisificación de coagulante, es posible que se produzca un cambio de la carga de la partícula, vuelvan a tomar relevancia las fuerzas de repulsión y no se formen flóculos. La dosis óptima de coagulante es proporcional a la concentración de partículas.

- *Inmersión dentro de un precipitado*

Si se añade coagulante en cantidad suficiente para que se supere el producto de solubilidad, se forma un precipitado que atrapa en su interior las partículas coloidales. Los coagulantes utilizados pueden ser sales metálicas como $Al_2(SO_4)_3$ y $FeCl_3$ o óxidos-hidróxidos metálicos como CaO o $Ca(OH)_2$; y dar lugar a la precipitación rápida de un hidróxido o carbonato metálico como $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$. Económicamente es más costoso realizar la coagulación mediante inmersión dentro de un precipitado que mediante la neutralización de la carga ya que la dosis de coagulante es mayor en el primer caso.

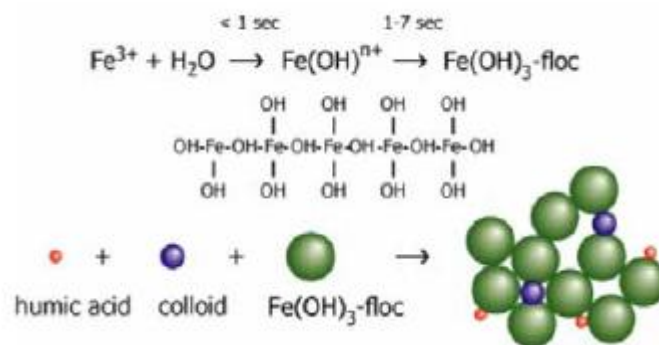


Figura 4. Inmersión dentro del precipitado $Fe(OH)_3$

- *Adsorción y enlace de puente intrapartícula*

Este mecanismo de coagulación se produce cuando se adicionan polímeros orgánicos sintéticos, los cuales al poseer grupos funcionales que interaccionan con algunos centros activos de las partículas, acaban adsorbiéndose sobre éstas. Se forman complejos partícula – polímero – partícula. Si la dosificación de polímero se produce en exceso, se saturan las superficies coloidales sin quedar centros activos disponibles para la formación de puentes entre partículas, y por tanto, no se generarán los flóculos. Por tanto, la dosis óptima de coagulante es, en este caso, proporcional a la concentración de partículas.

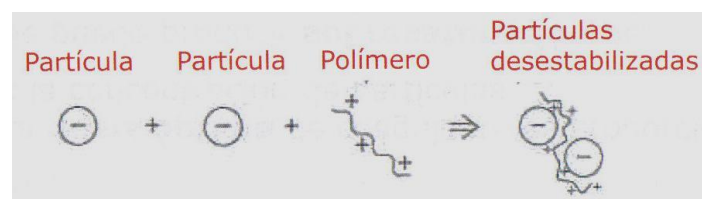


Figura 5. Desestabilización por parte de un polímero

La desestabilización en el tratamiento de aguas se realiza normalmente por inmersión dentro de precipitados de hidróxido o carbonato o por adsorción. En la desestabilización por adsorción se utilizan generalmente polímeros que pueden añadirse directamente a los procesos o pueden producirse en el propio proceso bien a partir de sales que se adicionan al mismo o bien a partir de sustancias presentes en el agua a tratar.

1.1.3. Sales de aluminio y hierro

Aunque existen diferentes tipos de coagulantes, los más usados a nivel comercial son, sin lugar a duda, aquellos formados por sales de aluminio o hierro, siendo este último el más importante.

Cuando estos coagulantes se añaden por debajo del producto de solubilidad de sus correspondientes hidróxidos, además del ión libre agua-metal se forman monómeros, dímeros y pequeños complejos hidroxometálicos. Cuando se añaden cantidades por encima

del producto de solubilidad, también se forma el precipitado de hidróxido, el de hidroxidocomplejos simples y polímeros coloidales hidroxometálicos.

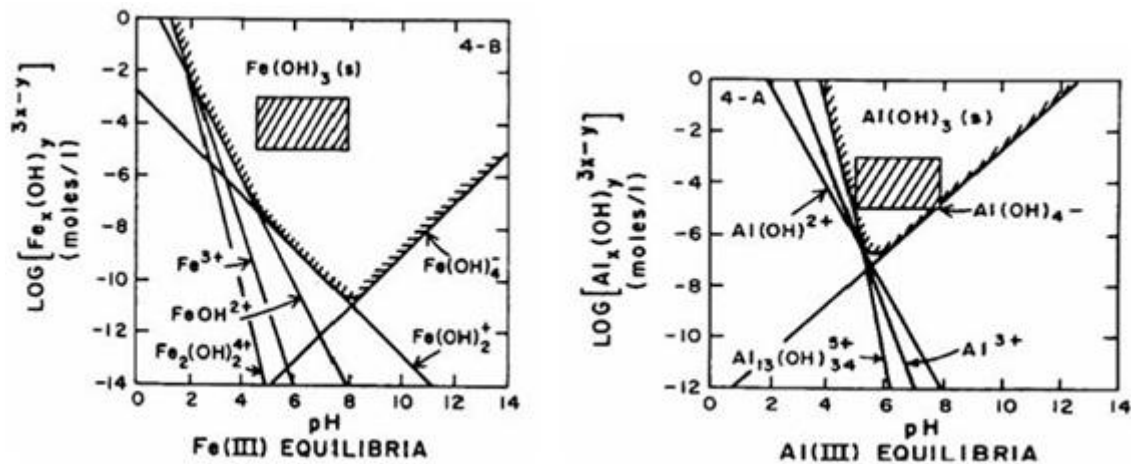


Figura 6. Solubilidad en equilibrio de $Al(OH)_3(s)$, $Fe(OH)_3(s)$

Dependiendo del pH, existen distintas solubilidades máximas de las especies Al(III) y Fe(III) en equilibrio con el correspondiente hidróxido metálico precipitado a 25°C. Las superficies ralladas muestran las dosis aproximadas de sales utilizadas normalmente en el tratamiento de aguas, las cuales suelen superar el límite de solubilidad del hidróxido metálico correspondiente realizando la desestabilización por medio de los complejos hidroxometálicos de Al(III) y Fe(III) que se adsorben sobre las partículas coloidales.

Para valores de pH inferiores al punto isoelectrico del hidróxido metálico, predominan los complejos y polímeros cargados positivamente, los cuales desestabilizarán las partículas coloidales cargadas negativamente por neutralización de la carga en su mayoría, pero también podría actuar la inmersión por precipitado y la adsorción o enlace de puente intrapartícula. Para valores de pH superiores a su punto isoelectrico, prevalecen los complejos y polímeros aniónicos, por lo que la desestabilización de los coloides negativos se producirá por adsorción o formación de enlaces de puente intrapartícula en su mayoría, aunque también podría actuar la inmersión por precipitado.

Si el mecanismo que prevalece es el de adsorción, cabe esperar que la coagulación con sales de Fe(III) y Al(III) presente reestabilización por sobredosificación y estequiometria (dependencia de la dosificación de coagulante con la concentración de coloide).

Por tanto, una única sal puede actuar sobre las partículas mediante todos los mecanismos de coagulación. Así, en función de la concentración de partículas coloidales presentes en el medio y la adición de más o menos coagulante se podrá estar en cuatro zonas de funcionamiento diferentes (Figura 7).

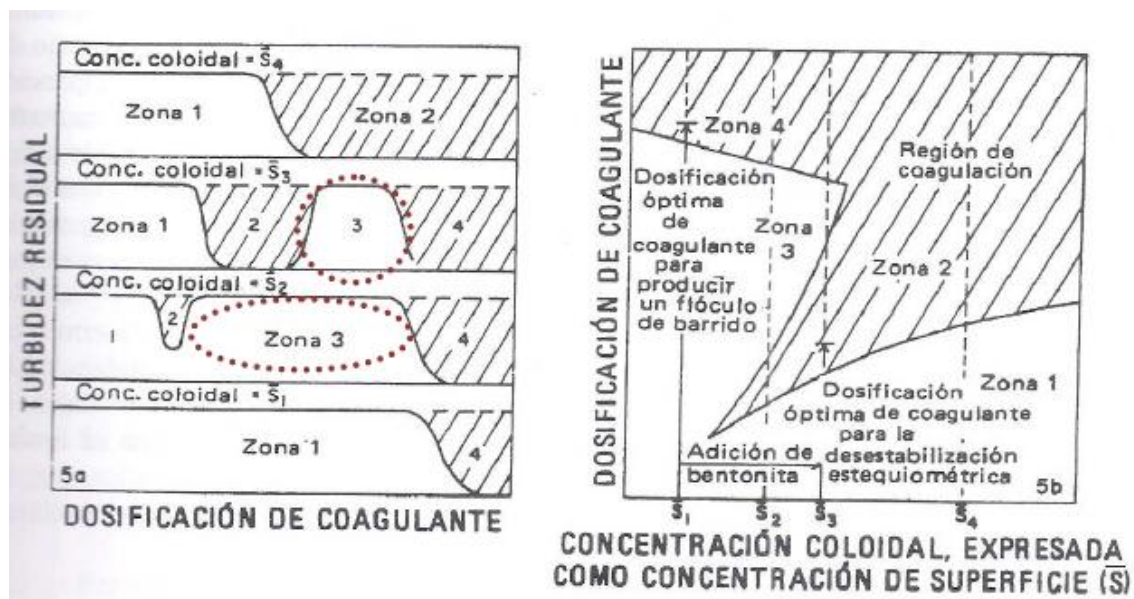


Figura 7. Esquema del proceso de coagulación en ensayos de "jar-test" con sales de Fe(III) y Al(III) a pH constante

- Zona 1: La dosis de coagulante es demasiado baja como para llegar a desestabilizar a las partículas, por lo que no se favorece la eliminación de turbidez.
- Zona 2: La dosis de coagulante es suficiente para desestabilizar las partículas y reducir la turbidez, principalmente por neutralización de cargas y adsorción.
- Zona 3: La dosis de coagulante es suficientemente elevada para que se produzca sobresaturación de coagulante, cambie la carga del coloide o se saturen los centros

activos. Esto provoca la reestabilización de las partículas coloidales y aumenta la turbidez.

- Zona 4: La dosis de coagulante es tan elevada que se produce la inmersión de las partículas coloidales en el precipitado formado reduciendo así la turbidez.

Además de las cuatro zonas descritas, en la operación de un proceso de coagulación con sales de Al (III) y Fe (III) se pueden dar cuatro tipos de situaciones según la concentración coloidal y la alcalinidad que se tenga en la muestra:

- **Alcalinidad alta y concentración coloidal alta:** la desestabilización se produce por adsorción y neutralización de la carga a pH neutro y ácido. Hay dos posibilidades: utilizar una dosificación alta de coagulante hasta tener un pH neutro, con lo que la neutralización de la carga es más difícil; o eliminar la alcalinidad por lavado y trabajar con una dosificación de coagulante y pH bajos. También se podría añadir ácido para bajar el pH.
- **Alcalinidad alta y concentración coloidal baja:** se debe realizar una dosificación alta de coagulante para alcanzar la zona 2 y conseguir la inmersión en un “flóculo de barrido”. Se puede también añadir una ayuda de coagulante aumentando la concentración coloidal y la velocidad de contacto entre partículas, pudiéndose dar la desestabilización por adsorción con unas dosificaciones moderadas de coagulante primario.
- **Alcalinidad baja y concentración coloidal alta:** esta es la situación óptima. La desestabilización se produce por adsorción de polímeros cargados positivamente producidos a pH ácidos, por neutralización de la carga y/o enlaces de puente intrapartícula. Se debe determinar la dosis óptima de coagulante y es muy difícil que se produzca la sobredosificación al ser el área superficial coloidal muy alta.

- **Alcalinidad baja y concentración coloidal baja:** es la peor situación. El pH es demasiado bajo para permitir la inmersión en el precipitado utilizándose solamente sales de aluminio y hierro. Resulta útil aumentar la alcalinidad añadiendo por ejemplo, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con el fin de neutralizar la acidez del coagulante metálico y mantener un pH neutro. Se puede añadir partículas en la forma de ayuda de coagulante, como la bentonita o la sílice activada, para aumentar la concentración coloidal y utilizar una dosificación de coagulante más baja.

1.1.4. Polímeros orgánicos sintéticos

Los polímeros están constituidos por pequeñas subunidades o monómeros formando cadenas lineales o ramificadas. Si el monómero presenta grupos ionizables, el polímero se llama polielectrolito, y según el tipo de grupo ionizable pueden ser catiónicos (carga positiva), aniónicos (carga negativa) o anfóteros (carga positiva y negativa). También existen otros sin grupos ionizables llamados polielectrolitos no iónicos, capaces de desestabilizar los coloides por enlaces de puente intrapartícula.

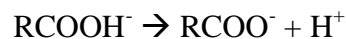
La mayor o menor afinidad para enlazarse a la superficie de coloides que presente un polímero determina su capacidad para actuar como coagulante, siendo estos compuestos bastante específicos. El pH del sistema puede afectar a la carga del polielectrolito.

Los polielectrolitos catiónicos son poliamidas que se hidrolizan en agua como sigue:



Puesto que la hidrólisis da OH^- , a pH alto se fuerza la reacción a la izquierda y el polímero se vuelve no iónico. El mecanismo de desestabilización por parte de estos polielectrolitos puede ser por formación de enlaces de puente, por neutralización de la carga, o ambos. Debido a la capacidad de los polímeros catiónicos de adsorberse de forma específica sobre los coloides negativos y neutralizar la carga primaria, estos polímeros no necesitan tener un peso molecular elevado para producir una desestabilización efectiva. En cambio, los

polímeros aniónicos o no iónicos necesitan que sus compuestos presenten un peso molecular mínimo para que sea posible superar la barrera energética potencial que existe entre dos partículas coloidales negativas. El valor de este peso molecular mínimo viene dado por la carga de las partículas a desestabilizar, la fuerza iónica de la solución y el número de grupos cargados y grado de ramificación del polímero. La desestabilización por parte de estos polielectrolitos viene dada por adsorción – enlace de puente. 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

En el tratamiento físico químico, primero se suelen añadir las sales y para mejorar el proceso se añaden polímeros. Son más efectivos los polielectrolitos con peso molecular elevado y densidad de carga elevada ya que producen cadenas más largas y arrastran más coágulos.

La presencia de cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) ayuda a la adsorción de partículas negativas por polímeros aniónicos y reducen las fuerzas repulsivas porque hacen de enlace con el coloide. Además ayudan a los enlaces de puente entre partículas y a la neutralización de la carga.

Si se agita rápidamente, los flóculos formados se pueden romper y si se sobredosifica, no quedarán disponibles más centros activos por lo que no se podrán establecer enlaces entre los coloides y no se producirá la desestabilización.

1.2. Floculación

Alrededor del coagulante se forman agregados de partículas que son conocidas con el nombre de microfloculos. No obstante, estos microfloculos aún no tienen tamaño suficiente como para poder sedimentar. Por tanto, mediante la floculación, se producirá una aglomeración de materia coloidal coagulada y de materia finamente dividida en suspensión como resultado de la colisión y adherencia entre partículas, generando floculos más grandes que ya se podrán eliminar por sedimentación o flotación.

La velocidad de agregación viene determinada por la velocidad a la cual tienen lugar las colisiones entre partículas y por la efectividad de las colisiones en permitir la agregación entre partículas.

Dicho proceso físico se potencia mediante una mezcla lenta que tiene que ser lo suficientemente alta para evitar la sedimentación y lo suficientemente baja para evitar la rotura de los floculos ya formados. Pueden añadirse una serie de reactivos que favorezcan el proceso. Estos aditivos son los coadyuvantes de la coagulación, es decir, los polímeros orgánicos anteriormente descritos (apartado 1.1.4), capaces de incrementar el tamaño de los floculos generados y mejorar la sedimentación y clarificado del agua.

Normalmente, los reactivos inorgánicos generan mayor volumen de fango y necesitan un mayor volumen de sosa para neutralizar la mezcla.

La adición adecuada de polielectrolito como ayudantes de coagulación y floculación, puede contribuir a bajar costos de tratamiento por las pequeñas dosis que se emplean y el aumento de la eficiencia. Por otro lado, si se elige el tipo adecuado de polielectrolito, el floculo que se obtiene tiene una mayor velocidad de sedimentación y permite una formación de lodos más homogénea y compacta.

La floculación también es una parte esencial en los sistemas de precipitación química, produciendo un aumento en el tamaño de los cristales formados y favoreciendo así su eliminación.

Igual que para la coagulación, existen diferentes mecanismos de floculación:

1. *Por movimiento térmico o browniano (floculación pericinética):* Es un movimiento asociado a la temperatura de las partículas que las hace desplazarse, de forma muy lenta, aleatoriamente a través del fluido. La floculación sucede cuando las partículas colisionan unas con otras. Debido a la lentitud del proceso, no tiene aplicación en una estación de aguas residuales (EDAR), habría que construir tanques muy grandes.
2. *Por sedimentación diferencial:* Las partículas que se encuentran alineadas verticalmente que sedimentan a diferente velocidad, colisionan formando un flóculo más grande. Este arrastre de partículas se da sobretodo en la sedimentación y flotación de fangos. Las partículas de mayor diámetro y densidad sedimentan más rápidamente y arrastran a las más pequeñas. Esto se tiene en cuenta para el diseño de decantadores.
3. *Por movimiento del fluido (floculación ortocinética):* Mediante una agitación suave que no rompa el flóculo, las partículas son arrastradas por el movimiento del fluido, el cual genera choques entre las partículas y va formando flóculos de mayor tamaño.

1.2. Sedimentación, flotación y filtración

Una vez ya se han incrementado el tamaño de las partículas en la floculación, es posible separarlas de la fase líquida mediante uno de los siguientes procesos:

- *Sedimentación:* Operación unitaria en la cual se elimina la materia suspendida de una fase líquida por decantación utilizando el hecho de su mayor densidad con respecto al líquido, es decir, por fuerzas gravitatorias. Es el método de tratamiento más común utilizado en los sistemas de tratamiento de aguas dulces y aguas residuales, y se produce en tanques de sedimentación, los cuales pueden ser rectangulares, circulares o lamelares.
- *Flotación:* Proceso de separación de partículas y líquidos de poca densidad de la fase líquida en la que se encuentra. Normalmente se efectúa por introducción de gas en el líquido. Este se somete a una presión de 2 a 4 atmósferas, en presencia de aire

suficiente para saturar el agua. Entonces ésta, saturada de gas en disolución, se vuelve a la situación primitiva de presión atmosférica haciéndola pasar a través de una válvula reductora de presión. En este nuevo estado se producen una gran cantidad de burbujas que ascienden en el medio líquido y son expulsadas en la atmósfera. Estas burbujas arrastran los sólidos suspendidos así como los líquidos no disueltos en agua (grasas y aceites) a la superficie desde la que son barridas por medios mecánicos. El agua tratada se extrae del tanque de despresurización por un conducto próximo al fondo y puede o no, ser recirculada a cabeza de tratamiento. Un ejemplo de este tratamiento son los tanques de flotación por aire disuelto (DAF) capaces de eliminar de un 30 a 60% de sólidos suspendidos y de un 50 a 80% de sebos, aceites y grasas.

- *Filtración:* Es un proceso unitario ampliamente utilizado para la eliminación de partículas que se encuentran normalmente en el agua. El agua pasa a través del medio filtrante, quedando las partículas acumuladas en la superficie del medio o bien a lo largo de todo su espesor. Los filtros se han mostrado efectivos en la eliminación de partículas de todos los tamaños. Aunque el efecto visible de la filtración del agua es una disminución de su turbidez, asociado a este hecho se produce una mejora en la calidad físico-química y biológica del agua dado el amplio espectro de partículas eliminadas.

1.3. Ensayo “Jar-Test”

Para el diseño de un proceso de coagulación-floculación es necesario llevar a cabo la prueba de jarras, comúnmente denominada ensayo “jar-test”, con la finalidad de determinar el tipo de coagulante óptimo, la dosis óptima de coagulante, el pH óptimo para el tratamiento, el tiempo de retención y la velocidad de agitación óptima que asegure una buena mezcla en el proceso de coagulación y un buen contacto entre las partículas en el proceso de floculación.

El equipo de “jar-test” se compone de seis ejes giratorios con una paleta en la base de cada eje, las cuales serán las responsables de agitar la muestra. Dichos ejes están conectados a un motor eléctrico que los hace girar simultáneamente. A su vez, existe la posibilidad de modificar la velocidad de giro de las paletas y el tiempo deseado de funcionamiento.

La correcta ejecución de un “jar-test” permite la comparación y evaluación de la efectividad de una serie de coagulantes y floculantes, y por extensión oxidantes, alcalinizantes, etc., aplicados a un agua concreta (a potabilizar o a depurar) en unas condiciones experimentales dadas y perfectamente acotadas.

Las interferencias al método y que pueden dificultar la determinación de las condiciones óptimas del ensayo son:

- *Cambios en la temperatura del agua:* Puede provocar corrientes de convección que interferirían en la normal sedimentación de los flóculos.
- *Intercambio gaseoso:* Formación de burbujas debido a la agitación mecánica, cambios de temperatura o a consecuencia de reacciones químicas, lo cual podría dar lugar a la flotación de los flóculos.
- *Período transcurrido entre la toma de muestras y el ensayo:* Tanto la actividad biológica desarrollada en el agua, como otras reacciones físico-químicas, podrían afectar la coagulación-floculación y posterior sedimentación del agua, así como la oxidación de las sustancias presentes en ella.

La dosis óptima de un “jar-test” es una dosis muy orientativa que, efectivamente, servirá para ir ajustando el proceso y lograr el funcionamiento óptimo y el rendimiento máximo. El ajuste fino de las dosis será misión del explotador de la estación de tratamiento, en función de las demás variables implicadas en el proceso industrial, y de ningún modo contempladas en el ensayo de laboratorio, por más minucioso que éste sea.



Figura 8. Equipo "jar-test".

1.4. Consideraciones de una industria cárnica

La industria cárnica se engloba dentro de la industria alimentaria que trabaja con las materias primas de la carne procedente del sacrificio de ganado para el consumo humano del porcino y el ganado vacuno principalmente. El elemento inicial del proceso de elaboración es el matadero, y como output de producción suele tener carne congelada, carne picada, embutido y carne fresca ofrecida en diversos costes.

El desarrollo de una industria de este tipo conlleva unos impactos medioambientales a considerar:

- *Generación de vertidos de aguas residuales:* Se generan en las operaciones de cocción, refrigeración y limpieza de instalaciones. Estas aguas tienen una carga orgánica y de nutrientes media-alta, con un contenido importante en sólidos en suspensión, grasas, sangre, proteínas, azúcares, especias, aditivos, aceites, detergentes y desinfectantes. Además de destacar por el contenido orgánico, también es de notable importancia el contenido salino. Las características de estos vertidos pueden variar enormemente de unas instalaciones a otras según las medidas preventivas que en dichas instalaciones se adopten. Por ejemplo, la separación de los sólidos generados durante el proceso mejora considerablemente las características de las aguas residuales.

- *Los residuales sólidos* generados son básicamente restos de materias primas con valor económico y que pueden ser utilizados como subproductos para otras industrias.
- La *emisión de olores* también es uno de los problemas ambientales en las inmediaciones a la depuradora.
- *Consumo de energía*: Energía eléctrica de las instalaciones frigoríficas y funcionamiento de equipos y energía térmica para la producción de vapor.
- *Producción de ruidos* de máquinas y bombas.

Para el mantenimiento de unas normas de higiene adecuadas, la industria de elaboración de productos cárnicos está obligada a utilizar grandes cantidades de agua, lo que constituye un factor importante del costo de elaboración. Su tratamiento a posteriori en la planta y su descarga final en vertederos aceptables aumenta los gastos generales, por lo que resulta esencial que se utilice el volumen mínimo de agua necesario para alcanzar unas normas higiénicas adecuadas, así como la constante verificación del uso.

El consumo de agua y el grado de contaminación de las aguas residuales que resultan del proceso de trabajo dependen del objeto y, principalmente, están determinados por los siguientes factores:

- Especie animal
- Clase y capacidad de las instalaciones
- Intensidad de la limpieza de las canales y de los locales de trabajo durante el proceso operativo

Cabe destacar que en las fábricas de productos cárnicos, el consumo de agua depende ante todo del producto. Por cada tonelada de embutido y productos cárnicos se consumen aproximadamente de 10 a 15 m³ de agua.

Por otro lado, el medio, sea río, estuario o mar es un sistema complejo capaz de corregir pequeñas modificaciones o agresiones a las que se le somete, es decir, es capaz de autodepurar y eliminar los contaminantes. Pero si el agua residual no se trata convenientemente, proporciona una DBO muy elevada a los cursos de agua receptores provocando la destrucción a la microflora habitual del río. Provoca también la formación de depósitos de lodos y grasas, facilita el desarrollo masivo de hongos, y emite olores molestos. La presencia de sangre comunica al agua una coloración roja, visible a gran distancia del punto de vertido.

A continuación se exponen medidas que pueden contribuir a reducir la contaminación de aguas residuales y a su correcta eliminación:

- Mejor comprensión de las cuestiones ecológicas por parte del personal.
- Montaje de dispositivos técnicos que permitan separar mejor la sangre y la salmuera del sistema de aguas residuales.
- Antes de la limpieza en mojado, recoger los materiales gruesos que se encuentren por el suelo de los locales de producción.
- Montaje de tamices para aguas residuales a fin de separar los sólidos de las mismas (estos sólidos presentan un gran contenido proteico y pueden suministrarse a las plantas de aprovechamiento de reses muertas).
- Montaje de colectores de lodos y separadores de grasas.
- Tratamiento mecánico por flotación.
- Depuración biológica complementaria como segunda fase de depuración después de la depuración mecánica, para aquellas empresas que viertan directamente sus aguas residuales a cursos de aguas superficiales.

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

El objetivo principal que persigue el siguiente trabajo es conocer de forma exhaustiva el procedimiento del ensayo “jar-test” con el fin de determinar la dosis óptima de diferentes coagulantes y polielectrolitos para la depuración de un agua residual industrial de origen cárnico.

Con el fin de poder cumplir este objetivo, se plantea una serie de objetivos específicos:

- Estudio de la variación que experimentan diferentes parámetros (conductividad, volumen de fango y porcentaje de turbidez eliminada) al modificar las condiciones de pH y concentración de coagulante y polielectrolito aplicada.
- Valoración económica de las diferentes posibilidades teniendo en cuenta el coste de los productos empleados para el tratamiento y el coste de la gestión de los fangos producidos.
- Elección de la mejor alternativa coagulante-polielectrolito en base a los resultados obtenidos de la valoración económica y de los parámetros antes mencionados.
- Diseño del tanque de dilución de polielectrolito, depósito de coagulante, cámara de floculación y decantador con la alternativa seleccionada como propuesta para el diseño de un tratamiento físico-químico para aguas residuales cárnicas.

3. EMBUTIDOS F. MARTINEZ R. S.A.

Embutidos F. Martínez R. S.A. ha sido la empresa tomada como referencia para el desarrollo de este trabajo, además de haber sido la fuente de muestreo para la obtención del agua residual a estudiar. Consiste en una industria agroalimentaria de fuerte crecimiento dedicada al diseño, desarrollo, fabricación, almacenamiento y expedición de embutidos regionales ya sean frescos, oreados o secos, preparados de carne y productos cárnicos. La fábrica principal está emplazada en Cheste, lugar de toma de muestra, sin embargo posee dos plantas más de elaboración situadas en Buñol y Torrent.

En la cadena de producción de esta fábrica se generan una variedad importante de residuos. Los residuos sólidos que genera la empresa son plástico, papel, cartón, aparatos eléctricos, chatarra y material de gestión peligrosa, todos ellos son correctamente seleccionados y gestionados en un punto limpio. Por otro lado, se genera también una corriente de agua residual aunque cabe resaltar que, al no poseer de matadero, el impacto del vertido de sus aguas no es tan elevado como si lo incluyera. El agua residual se trata en la estación depuradora de la fábrica antes de ser vertida a la red de alcantarillado del polígono. Dicha red conduce las aguas hasta una estación depuradora emplazada a las afueras del polígono que se encarga de tratar todos los efluentes de las fábricas y cumplir los límites de vertido impuestos por la Confederación Hidrográfica del Júcar antes de verter al barranco de Canaleja.

La EDAR consiste en un tratamiento físico-químico llevado a cabo principalmente por un DAF (tanque de Flotación por Aire Disuelto).

En primer lugar, el agua residual de la producción procedente de la fábrica, se conduce hasta un pozo de recepción donde existen dos bombas sumergibles que bombean el agua a un rotofiltro, el cual hace un ligero desbaste. La mayoría de los sólidos separados en este punto son restos de carne y se gestionan como tal. Posteriormente, con la ayuda de dos bombas que se encienden de manera alterna, se bombea el agua del rotofiltro a un tanque de homogeneización de 50 m³ donde existe una agitación/aireación por efecto Venturi para homogeneizar la mezcla, evitar decantaciones no deseadas y potenciar una pequeña

degradación del agua, es decir, reducción de DQO y de amonio (NH_4^+). A continuación, se bombea agua desde el homogeneizador al tanque de flotación pasando por un mezclador estático donde se inyecta coagulante (FeCl_3), neutralizante (NaOH) y polielectrolito (Quifloc) en las proporciones adecuadas para conseguir una buena depuración. Una vez en el flotador, se produce la coagulación–floculación y se generan sólidos suspendidos, la mayoría en forma de flóculos siendo retirados por unas rasquetas superficiales. El vertido, una vez depurado, sale por un aliviadero tipo Thomson y se dirige por la red de alcantarillado a la estación depuradora del polígono. El fango generado se va acumulando en una sección del tanque de flotación hasta que llega al nivel que acciona la bomba Husky capaz de conducir el fango a un espesador de gravedad de 15 m^3 . Aquí, el fango es concentrado y una vez lleno el tanque (10 m^3) es retirado por un gestor autorizado.

El esquema del tratamiento expuesto es el siguiente:

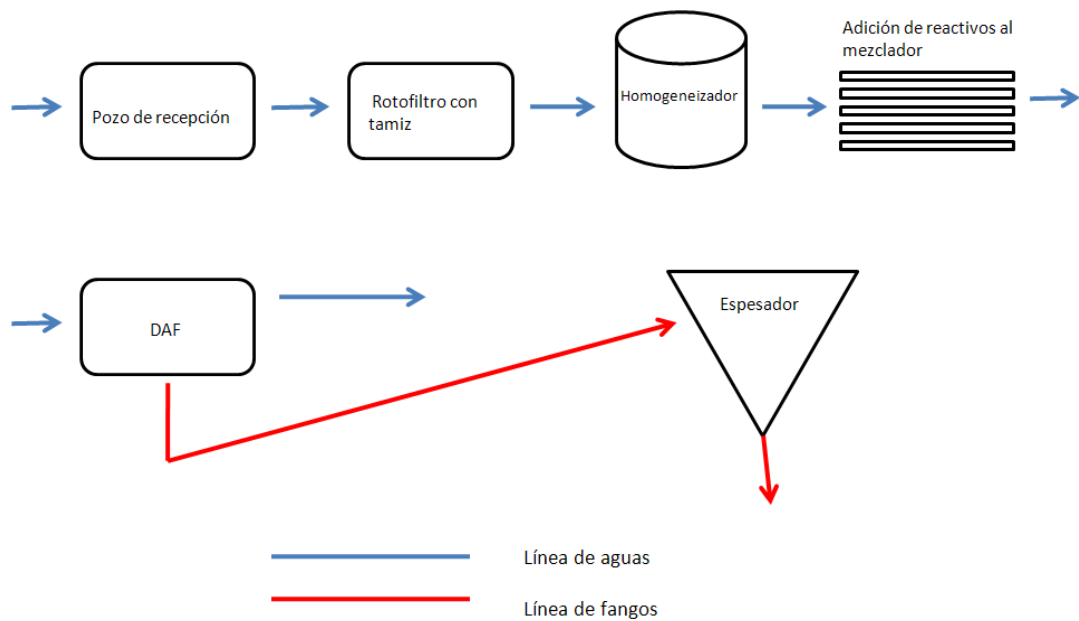


Figura 9. Esquema de tratamiento del agua residual de la EDAR de la planta de Cheste.

Cabe señalar que la EDAR de la fábrica funciona de manera intermitente según las horas de producción diarias de la fábrica. Normalmente, existen 16 horas de producción pero si

se consideran las paradas por falta de nivel en la depuradora, ésta funciona aproximadamente 14 horas diarias. El volumen aproximado de agua anual depurada es de 33.806,78 m³ generándose aproximadamente 500 toneladas de fango, lo que equivale a un volumen de 550 m³. El coste en 2012 de retirar y gestionar una tonelada de fango es de 24€, es decir, 26,4€ por m³ de fango gestionado.

Debido que se trabaja 255 días al año, el caudal diario medio es de 132,56 m³; y considerando las 14 horas de funcionamiento de la EDAR, se depura a la hora 9,47 m³ de agua residual

En la tabla 1 se muestra la caracterización del agua que entra a la planta depuradora de la industria Embutidos F. Martinez R. S.A.

PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR
Caudal diario	m ³ /día	132,56
Caudal medio	m ³ /hora	9,47
Caudal punta	m ³ /hora	10
pH		[5 – 6.5]
Conductividad 25°C	μS/cm	[2000 – 3000]
Turbidez	NTU	[300 – 500]
DQO	mg O ₂ /l	1800
Sólidos en suspensión	mg/l	650

Nitrógeno Total	mg/l	44,6
Fósforo Total	mg/l	14,7

Tabla 1. Caracterización del agua residual afluyente a la EDAR de Embutidos Martínez S.A.

3.1. Límites de vertido

Los límites de vertido a los que se somete la planta de la fábrica los establece la estación depuradora del polígono, en base a los límites de vertido que son impuestos a ella por la Confederación Hidrográfica del Júcar.

La tabla 2 expone los límites de vertido internos que implanta la depuradora del polígono.

PARÁMETRO	VALORES MÁXIMOS
Aceites y grasas	20 mg/l
Cloruros	2000 mg/l
DBO ₅	400 mg/l
DQO	1000 mg/l
Conductividad a 25°C	3000 µS/cm
pH	6,5 – 8,5
Nitrógeno total	30 mg/l

Fósforo total	15 mg/l
Sólidos suspendidos	500 mg/l
Toxicidad	15 U.T.

Tabla 2. Límites de vertido para la EDAR de Embutidos Martínez S.A.

4. MATERIAL Y REACTIVOS UTILIZADOS

4.1. Material

A continuación se enumera el material utilizado en los ensayos realizados en el laboratorio:

- Equipo Jar Test
- Mezclador eléctrico
- 6 vasos de precipitados de 1 L, 2 vasos de precipitados de 50 mL y un vaso de 500 mL
- Probeta de 1000 mL
- 2 matraces aforados de 250 mL
- 2 pipetas de 1 mL, 1 pipeta de 2 mL y una pipeta de 10 mL
- Pipeteador
- Micropipeta
- 6 conos Imhoff
- Soportes mecánicos para los conos
- Varilla imantada y pececillo
- Turbidímetro
- pH-metro y conductímetro

4.2. Reactivos

En este apartado se describen los reactivos utilizados en los ensayos de “jar-test”:

- **Cloruro férrico (FeCl₃) al 40%:** Coagulante de naturaleza inorgánica utilizado para el tratamiento de aguas y efluentes. Cuando se disuelve en agua sufre hidrólisis y libera calor en una reacción exotérmica; de ello resulta una solución ácida y corrosiva de color marrón. El precio es de 0,325 €/L.
- **Ecomix PX:** Coagulante sintético ligeramente opalescente de color amarillento. Su naturaleza es orgánica ya que la materia activa se compone de un copolímero catiónico pero también posee otros componentes como agua y alumbre aluminico. Se trata de un producto de carácter ácido con elevada acción coagulante y parcialmente floculante, diseñado para el tratamiento de aguas residuales de un amplio espectro de sectores. El precio es de 0,468 €/L.
- **Quifloc 325/G:** Copolímero catiónico de acrilamida en dispersión acuosa, vulgarmente denominado polielectrolito y/o floculante. Posee un olor salobre característico. De aspecto blanco lechoso es especialmente útil en tratamientos de efluentes donde la separación debe realizarse por flotación. Es aconsejable su disolución en agua previamente a su utilización. Se recomienda no preparar disoluciones de concentración superior al 5%. El precio es de 1,84 €/L.
- **Ecopol CLR 250:** Polímero del tipo poliacrilamida catiónica. Es un líquido opaco que sirve como apoyo al efecto coagulante mejorando la calidad del agua afluente, de proceso y efluente por reducción de los sólidos suspendidos y la turbidez. Es muy efectivo a bajos niveles de dosificación. Se recomienda trabajar con soluciones al 0.5% de concentración. El precio es de 3,36 €/L.
- **Sosa cáustica líquida (NaOH) al 30%:** Líquido incoloro e inodoro con capacidad neutralizante. Es estable, corrosivo e higroscópico con capacidad miscible en agua y en la mayoría de disolventes hidrosolubles. Cuando se disuelve en agua o se

neutraliza con un ácido libera una gran cantidad de calor que puede ser suficiente como para encender materiales combustibles. El precio es de 1,05 €/L.

Los fabricantes de ambos polielectrolitos, Quifloc y Ecopol, recomiendan diluir el producto con agua antes de ser aplicado al tratamiento. Recomiendan no preparar disoluciones de concentración superiores al 5%, ya que a tal concentración, existe mayor dificultad de homogeneización y manipulación de las mismas debido a la alta viscosidad desarrollada. Para ambos polielectrolitos los fabricantes aconsejan trabajar con soluciones al 0.2% de concentración siendo esta la elegida para este estudio. El producto se degrada con facilidad y pierde viscosidad teniéndose que aplicar una mayor dosis para conseguir el mismo efecto, por lo que ha de consumirse rápidamente y no almacenar la disolución muchos días. En concreto, tal y como se comprobó en el laboratorio, a partir de 7 días la degradación era patente y la eficacia del producto se reducía considerablemente.

5. PROCEDIMIENTO

En este apartado se define el trabajo llevado a cabo en el laboratorio. En primer lugar, se exponen las diferentes alternativas de tratamiento propuestas con sus respectivos ensayos, seguidamente se definen los parámetros determinados en el laboratorio con las condiciones iniciales establecidas para cada uno de ellos, y por último, se enumeran las etapas que conlleva un ensayo “Jar-Test” además de especificar las etapas de valoración de una alternativa propuesta.

5.1. Determinaciones

A continuación se exponen las cuatro diferentes alternativas (coagulante-polielectrolito) que se ha estudiado especificándose los ensayos realizados para cada situación.

Primera alternativa: FeCl₃ + Ecopol

1. Ajuste de pH dentro del intervalo propuesto por la bibliografía (Figura 6).
2. Determinación de dosis óptima de coagulante sin polielectrolito.
3. Determinación de dosis óptima de polielectrolito con la dosis óptima de coagulante obtenida en el punto 2.
4. Determinación de dosis óptima real de coagulante con la dosis de polielectrolito obtenida en el punto 3.
5. Determinación del intervalo de pH óptimo para la dosis óptima de coagulante.

Segunda alternativa: FeCl₃ + Quifloc

1. Determinación de dosis óptima de coagulante sin polielectrolito.

2. Determinación de dosis óptima de polielectrolito con la dosis óptima de coagulante obtenida en el punto 1.
3. Determinación de dosis óptima real de coagulante con la dosis de polielectrolito obtenida en el punto 2.

Tercera alternativa: Ecomix + Ecopol

1. Ajuste de pH dentro del intervalo propuesto por el fabricante del reactivo.
2. Determinación de dosis óptima de coagulante sin polielectrolito.
3. Determinación de dosis óptima de polielectrolito con la dosis óptima de coagulante obtenida en el punto 2.
4. Determinación de dosis óptima real de coagulante con la dosis óptima de polielectrolito obtenida en el punto 3.
5. Determinación del intervalo de pH óptimo para la dosis óptima de coagulante.

Cuarta alternativa: Ecomix + Quifloc

1. Determinación de dosis óptima de coagulante sin polielectrolito.
2. Determinación de dosis óptima de polielectrolito con la dosis óptima de coagulante obtenida en el punto 1.
3. Determinación de dosis óptima real de coagulante con la dosis óptima de polielectrolito obtenida en el punto 2.

5.2. Parámetros a determinar

Los parámetros a medir en los ensayos, que luego determinarán cuál es la mejor combinación para el tratamiento físico-químico, son los siguientes:

- **pH:** mide la acidez o basicidad del agua (concentración de H^+). Afecta al equilibrio químico. El pH típicamente va de 0 a 14 en disolución acuosa, siendo ácidas las disoluciones con pH menores a 7, y alcalinas las que tienen pH mayores a 7. El pH igual a 7 indica la neutralidad de la disolución. La literatura expone que el intervalo de pH típico para la clarificación va entre 6 y 7. Se mide mediante un pH-metro, un instrumento que mide la diferencia de potencial entre dos electrodos.

$$pH = - \log [H^+]$$

- **Conductividad:** capacidad del agua para conducir la corriente eléctrica debido a los cationes y aniones disueltos en ésta. En la práctica se correlaciona con la concentración de sólidos disueltos totales. Se mide con un conductímetro, el cual determina la resistencia de la solución entre dos electrodos planos o cilíndricos separados por una distancia fija. Las unidades se pueden expresar en $\mu S/cm$ o mS/cm .
- **Turbidez:** mide la capacidad de absorción o dispersión de la luz en el agua. Es generada por la presencia de sólidos suspendidos pero sin guardar una relación directa con estos ya que la absorción y la dispersión están influenciadas tanto por el tamaño como por la superficie de la materia suspendida. Los problemas generados son la creación de centros activos favoreciendo la adsorción de sustancias y microorganismos, la inhabilitación del paso de la luz y el aporte de color. Se mide fotométricamente mediante un turbidímetro y las unidades se dan en NTU.
- **Volumen de fango:** después de la coagulación-floculación, los sólidos disueltos han formado flóculos visibles capaces de sedimentar. Con la ayuda de unos conos Imhoff, se potenciará la sedimentación de los sólidos y será posible medir el

volumen total del fango sedimentado. Será de notable importancia su determinación para el estudio económico.

- **Velocidad agitación:** la coagulación se da a velocidades elevadas (100rpm) para que el coagulante se mezcle y actúe rápidamente; en cambio, para la floculación se necesita velocidades bajas (25rpm) con el fin de no romper los flóculos formados. Se opta por dichas velocidades ya que son las utilizadas por un laboratorio externo que hacía ensayos “Jar-test” a la fábrica de Embutidos Martínez.
- **Tiempos mezcla lenta, rápida y dosificación:** en algunos trabajos, el coagulante se adiciona a cada vaso (muestra) a diferentes tiempos según su turno. Tal procedimiento es inefectivo, particularmente cuando se usan ayudantes de coagulación, debido a que el tiempo entre la adición del coagulante y el ayudante siempre es crítico. Debido a la imposibilidad de dosificar al mismo instante, a la hora de proceder a la sedimentación, se paran las palas progresivamente intentando cumplir los mismos tiempos empleados entre vaso y vaso al dosificar el coagulante. En cuanto al tiempo transcurrido en las dosificaciones, se hace una prueba de ajuste de pH primeramente para establecer los volúmenes de sosa necesarios para conseguir un pH cercano a 7, luego se hace la prueba de dosis óptima de coagulante sin polielectrolito empleando los volúmenes de sosa anteriores y ahorrándose tiempo en la dosificación. Desde el momento en el que se añade la primera dosis de coagulante hasta la dosificación última de polielectrolito pasando por el ajuste de pH, transcurren 6 minutos a lo sumo.

La norma americana ASTM sugiere la mezcla rápida durante un minuto a 120rpm; mezcla lenta durante unos 20 minutos sin especificar velocidad y 15 minutos de decantación antes de proceder a las determinaciones del clarificado. En el caso de estudio, se eligió en un primer momento tiempos de mezcla lenta y sedimentación de 20 minutos como sugiere la norma americana. Sin embargo, como se puede observar en la tabla 3, cuando se reducían los tiempos a 15 minutos, el resultado del porcentaje de turbidez eliminada no experimentaba ninguna variación o incluso mejoraba para el caso del polielectrolito. Por tanto, se optó por una mezcla rápida de

2 minutos a 100 rpm, una mezcla lenta de 15 minutos a 25 rpm y la decantación de 15 minutos. Con las velocidades y tiempos expuestos se obtienen resultados muy buenos en cuanto a eliminación de turbidez:

	Tiempo (20min)	Tiempo (15min)		Tiempo (20min)	Tiempo (15min)
FeCl ₃ (ml/L)	%turbidez elim.	%turbidez elim.		Quifloc (ml/L)	%turbidez elim.
0.25	95.48	98.93		0	96.41
0.5	97.61	99.42		0.25	97.25
0.75	98.91	99.58		0.5	97.63
1	99.35	99.69		1.25	96.40
1.25	99.67	99.14		2.5	97.22
1.5	99.64	99.65		4	97.04

Tabla 3. Comparativa de los porcentajes de turbidez eliminada según el tiempo de mezcla lenta y sedimentación empleado.

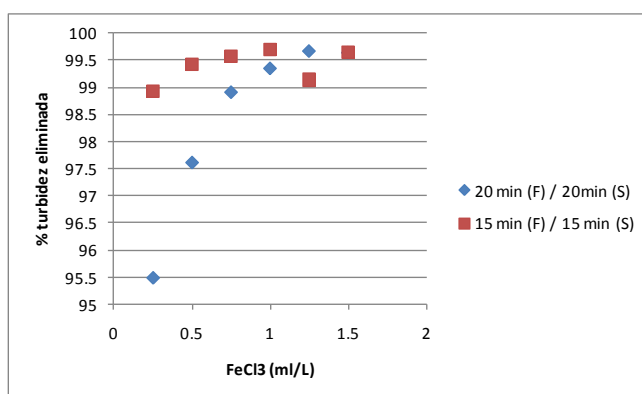


Gráfico 1. Porcentaje de turbidez eliminada reduciendo los tiempos de floculación y sedimentación de 20 min a 15 min aplicando el coagulante FeCl₃.

Resulta evidente que a menores tiempos de floculación y sedimentación en el “jar-test” para la determinación de dosis óptima de FeCl₃ sin polielectrolito, la turbidez eliminada obtiene mejores resultados.

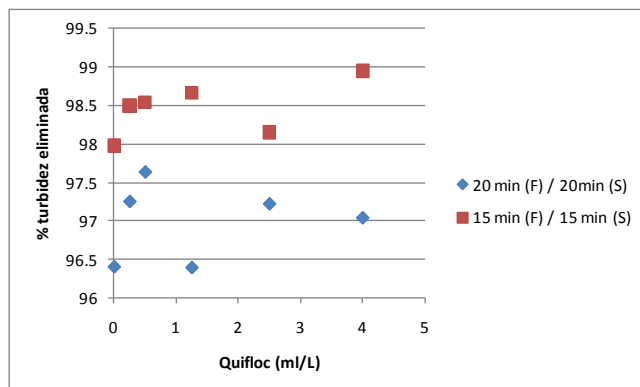


Gráfico 2. Porcentaje de turbidez eliminada reduciendo los tiempos de floculación y sedimentación de 20 min a 15 min aplicando el polielectrolito Quifloc y 0.25 ml/L de $FeCl_3$.

Igual que en el caso anterior, reduciendo el tiempo de floculación y sedimentación en el ensayo para la determinación de la dosis óptima de polielectrolito manteniendo 0,25 ml/L de $FeCl_3$, se obtienen porcentajes de turbidez más elevados.

5.3. Condiciones iniciales

Para la elección del mejor coagulante y floculante se ha de tener en cuenta los límites de vertido establecidos por la estación depuradora del polígono (Tabla 2). El caso de estudio prestará mayor atención al pH final, al incremento de conductividad, al volumen de fango generado y al porcentaje de turbidez eliminada.

- Todas las concentraciones son volumétricas, es decir, se exponen como ml/L. Inicialmente, se hicieron varias pruebas “jar-test” a diferentes concentraciones para acotar un intervalo en el que pudiera estar la concentración óptima. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

V (ml/L) FeCl3	%Turbidez elim.
0.25	95.24
0.50	97.63
1.00	98.67
1.25	97.99
1.50	96.90
1.75	60.08
2.00	26.83
2.25	60.24
2.50	85.89

Tabla 4. Porcentaje de turbidez eliminada según la dosificación de FeCl₃ empleada.

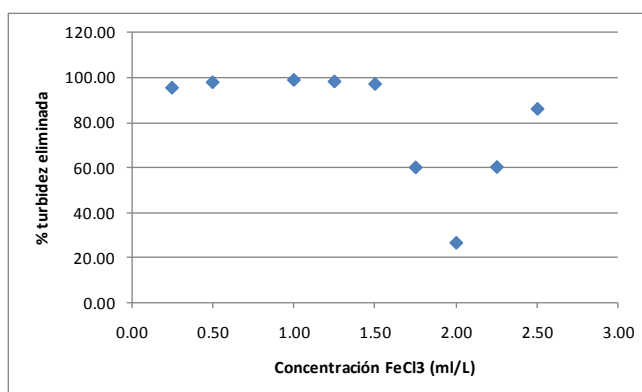


Gráfico 3. Porcentaje de turbidez eliminada dentro del intervalo de concentraciones de FeCl₃ [0,25 – 2,5] ml/L

Debido a que los mejores resultados obtenidos se concentraban en un intervalo de concentración de 0,25 ml/L a 1,5 ml/L, se optó finalmente que las concentraciones de coagulante de trabajo fueran de 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25 y 1,5 ml/L; para ello, se añadieron 0,15, 0,3, 0,45, 0,6, 0,75 y 0,9 ml de coagulante a los 600 ml de muestra.

En el caso del polielectrolito, se diluyó al 0,2 % como aconsejaban los fabricantes de éste. Una vez diluido, se optó por dosificar concentraciones de 0, 0,25, 0,5, 1,5, 2,5 y 4 ml/L, por lo que se añadieron volúmenes de 0, 0,15, 0,3, 0,9, 1,5 y 2,4 ml de polielectrolito diluido a cada vaso de precipitados con 600 ml de muestra.

- El pH final ha de estar siempre entre [6,5 – 8,5]. Además corresponde con el pH óptimo para que se produzca la coagulación-floculación, por lo tanto, siempre se ajusta el pH dentro de dicho intervalo. La variación de pH que sufre la mezcla al añadir el coagulante no se incluye en los resultados.
- La conductividad ha de ser menor a 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con el fin de cumplir los límites de vertido (Tabla 2). Normalmente, la conductividad del agua a tratar en la fábrica no supera los 2000 - 2200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Sin embargo, cabe destacar que en los días de toma de muestra, hubieron varias incidencias en la fábrica en cuanto a la salmuera, alcanzándose niveles de conductividad poco usuales. Es por ello que, alguna muestra inicial ya superaba por sí misma el límite de vertido de conductividad. Como consecuencia, para el presente estudio, se propone calcular el incremento de conductividad mediante la diferencia entre la conductividad final y la inicial, y que éste no supere los 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- Para el presente trabajo se ha decidido que la dosis óptima de coagulante-polielectrolito ha de eliminar al menos el 98% de la turbidez inicial. Se ha elegido este porcentaje porque la efectividad en cuanto a la eliminación de turbidez de todos los reactivos empleados es muy elevada. A pesar de la inexistencia de límite de vertido para la turbidez, los objetivos internos de la empresa se centran en reducir los valores de este parámetro. Esto se debe a que la turbidez está relacionada con la cantidad de sólidos suspendidos, los cuales están dentro de los límites de vertido impuestos. Al citado porcentaje se le denomina eliminación de turbidez, y se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$$\text{Eliminación de turbidez (\%)} = \frac{\text{turbidez inicial} - \text{turbidez final}}{\text{turbidez inicial}} \cdot 100$$

- Por último, el coste total del tratamiento por m^3 de agua tratada será determinante para la elección de la mejor alternativa. Para determinarlo, se ha tenido en cuenta el precio por ml de coagulante y polielectrolito empleado, el precio por ml de la sosa cáustica y el precio por ml de fango retirado o gestionado.

5.4. Etapas de la fase experimental

En primer lugar, se va a exponer el procedimiento común de un “jar-test” y más adelante se especificará la manera en la que han realizado los ensayos para obtener los diferentes resultados deseados.

Como se ha comentado en el apartado 1.4, el ensayo “jar-test” se realiza con el fin de obtener una dosis óptima de coagulante, dosis óptima de polielectrolito, intervalos de pH óptimos y velocidad de agitación óptima. Se puede obtener uno de los resultados expuestos o un conjunto de ellos. Primeramente, cabe señalar que el “jar-test” simula un tratamiento físico-químico. Los pasos más comunes que se suelen seguir se definen a continuación:

1. Se llenan seis vasos de precipitados con el volumen de muestra deseado y se procede a medir los parámetros iniciales elegidos para la valoración final. Normalmente, suele ser la turbidez, el pH y el volumen de fango decantado los que rijan la determinación de dosis óptima.
2. En segundo lugar, se aplican diferentes dosis de coagulante elegido en cada vaso y se deja actuar mínimo un minuto a una velocidad de las paletas de unas 120 rpm (normativa americana).
3. A continuación, se añade un neutralizante si el pH ha disminuido considerablemente.
4. Ahora, se disminuye la velocidad de las palas a 25 rpm y se deja un tiempo de unos 15 minutos para que se formen los flóculos.
5. Por último, se paran las paletas y se deja decantar la muestra mínimo 15 minutos antes de volver a medir los parámetros anteriormente seleccionados. A partir de los resultados iniciales y finales de los distintos parámetros se determina la dosis óptima de coagulante-polielectrolito.

Los ensayos realizados en este estudio, toman como referencia el procedimiento habitual del “jar-test”, sin embargo, hay varias modificaciones que deben tomarse en cuenta.

A continuación, se muestra el procedimiento que se ha llevado a cabo para realizar una de las cuatro alternativas expuestas en el apartado 5.1.

1. Los lunes a las 11:00 horas de la mañana se recogen 20 L de agua residual procedente del homogeneizador de la planta de la fábrica. Se escoge este punto porque se considera que el agua posee una mezcla homogénea y es a partir de aquí cuando comienza el tratamiento físico-químico en el tanque de flotación. Se intenta realizar los diferentes ensayos el mismo día que se recoge el agua para evitar una posible degradación de la muestra con el tiempo, además se conserva el agua en las neveras disponibles en el laboratorio. Una vez en el laboratorio, se mide la temperatura, el pH, la conductividad y la turbidez de la muestra inicial. Estas condiciones iniciales servirán para poder realizar correctamente la comparativa de la efectividad de cada producto.
2. Con la ayuda de una probeta, se mide un volumen de 600 mL de agua residual y se vierte en un vaso de precipitados de 1 L. Se repite la misma acción hasta tener 6 vasos de precipitados con el agua residual a estudiar. A continuación, se introducen las paletas del equipo “jar-test” en cada vaso de precipitados a una profundidad que deje entre el fondo del vaso y la paleta unos 3 cm, es decir, una distancia suficiente para homogeneizar correctamente la mezcla. Seguidamente se enciende el equipo y se aplica una velocidad de 100 rpm.
3. A continuación se realizan diferentes ensayos “jar-test” para distintas determinaciones (apartado 5.1.):
 - 3.1. Ajuste de pH dentro del intervalo propuesto por la bibliografía (figura 6) y los fabricantes de los reactivos.

Después de anotar el pH inicial y mantener una velocidad de 100rpm, se añade el volumen específico de coagulante a cada vaso para conseguir concentraciones de

0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25 y 1,5 ml/L respectivamente (apartado 5.3). Seguidamente, se anota el valor de pH al que han quedado las muestras una vez añadido el coagulante. Luego, se añade NaOH hasta conseguir un pH entre 6 y 8 en cada vaso de precipitados ya que la bibliografía y las fichas técnicas de los productos aconsejan este intervalo de pH para conseguir una buena eliminación de turbidez, y se anota el volumen de NaOH empleado. Ahora ya se conoce el volumen de sosa que hay que añadir a cada vaso para mantener unas condiciones de pH óptimas para el posterior tratamiento. Al realizar este procedimiento surgió un problema: el tiempo que transcurría entre la aplicación de la primera dosis de coagulante hasta la última dosis de polielectrolito pasando por el ajuste de pH era de unos 30 minutos, siendo este tiempo demasiado prolongado. Además, dicho tiempo de dosificación de reactivos se alejaba del tiempo real de dosificación en planta. Por tanto, se optó por, un vez conocidos los volúmenes de NaOH para ajuste de pH, no utilizar para el ensayo de “jar-test” las disoluciones ya ajustadas sino empezar de nuevo adicionando directamente el volumen ya conocido de NaOH para cada dosis de coagulante y polielectrolito.

3.2. Determinación de la dosis óptima de coagulante sin polielectrolito.

Se vacían los 6 vasos utilizados para el ajuste de pH y se llenan de nuevo con muestra inicial. Una vez están dentro del equipo “Jar-Test” y en agitación a una velocidad de 100 rpm, se añaden los volúmenes conocidos de coagulante en el punto de máxima turbulencia con la ayuda de pipetas para conseguir las distintas concentraciones antes descritas (3.1) y a continuación, se añaden los volúmenes de sosa obtenidos en la anterior determinación (ajuste de pH) para conseguir un pH óptimo de tratamiento. En este ensayo se prescinde de polielectrolito. Se deja actuar la mezcla 2 minutos y se disminuye la velocidad de las paletas a 25 rpm durante 15 minutos para favorecer la floculación ortocinética. En este instante, comienza a producirse el crecimiento de los flóculos. Pasados 15 minutos, se levantan las paletas de forma sucesiva, con intervalos iguales a los transcurridos durante la

adición del coagulante y se vuelca el contenido muy cuidadosamente en los 6 conos Imhoff disponibles. Se deja sedimentar la mezcla 15 minutos.

Pasados los 15 minutos de sedimentación, con la ayuda de una pipeta, se cogen 10ml del clarificado y se determina la turbidez. La determinación del volumen de fango decantado se hace respetando el orden y el tiempo empleado cuando se ha vertido el contenido de cada vaso en los conos Imhoff. Luego se mide el pH y la conductividad.

Por último, se calcula la dosis óptima de coagulante para eliminar un mínimo de 98% de turbidez a un coste razonable.

3.3. Determinación de la dosis óptima de polielectrolito con la dosis óptima de coagulante obtenida en el punto 3.2.

Se vuelven a llenar los 6 vasos de precipitados con agua de la muestra inicial. Se aplica a cada vaso el mismo volumen de coagulante necesario para conseguir la concentración de dosis óptima obtenida en el ensayo anterior; ahora existe la misma concentración de coagulante en cada vaso de precipitados. Se hace el ajuste de pH añadiendo a todos los vasos el mismo volumen de sosa necesario para cumplir el rango óptimo de pH (volúmenes obtenidos en el apartado 3.1. del procedimiento). Ahora, se añaden dosis diferentes de polielectrolito en cada vaso de precipitados hasta conseguir concentraciones de 0, 0,25, 0,5, 1,25, 2,5 y 4 ml/L. Se deja actuar la mezcla 2 minutos y se disminuye la velocidad de las paletas a 25rpm durante 15 minutos. Por último, como en el ensayo anterior, se vierte el contenido de cada vaso en los conos Imhoff para dejar sedimentar la mezcla durante 15 minutos antes de medir la turbidez, el volumen de fangos, el pH y la conductividad resultante.

Finalmente, se determina la dosis óptima de polielectrolito valorando el coste del producto y la eliminación de turbidez conseguida.

3.4. Determinación de la dosis óptima real de coagulante con la dosis de polielectrolito obtenida en el punto 3.3.

Se vuelven a llenar los 6 vasos de precipitados con agua de la muestra inicial. Se aplican diferentes dosis de coagulante como se ha hecho para determinar la dosis óptima de coagulante sin polielectrolito, se ajusta el pH y se aplica la misma dosis de polielectrolito a todos los vasos, ésta será la dosis óptima obtenida en el ensayo anterior (3.3). Se espera 2 minutos a velocidad de 100rpm y se disminuye la velocidad a 25rpm durante 15 minutos. Por último, como se ha hecho hasta ahora, se vierte cuidadosamente el contenido de los vasos en los conos Imhoff y se deja actuar a la sedimentación durante 15 minutos. Luego se mide los parámetros y se hacen los cálculos correspondientes para determinar la dosis óptima de coagulante.

3.5. Determinación del intervalo de pH óptimo para la dosis óptima de coagulante.

También se hacen dos ensayos independientes con los dos coagulantes disponibles con el fin de corroborar el intervalo óptimo de pH para que funcione el tratamiento. Para ello, se llenan 6 vasos de precipitados con el agua de la muestra inicial y se añade una dosis de coagulante conocida y suficiente como para obtener un pH bajo en todos los vasos. Se anota este valor de pH, y se procede a añadir volúmenes de sosa hasta dejar cada vaso con un punto de pH por encima del contiguo. Todas estas dosificaciones se hacen manteniendo una velocidad de mezcla de 100 rpm. Así se obtienen 6 vasos con 6 distintos pH (4, 5, 6, 7, 8 y 9). A los 2 minutos de haber añadido la última dosis de sosa, se disminuye la velocidad a 25 rpm durante 15 minutos y posteriormente, se deja sedimentar la mezcla en el mismo vaso durante 15 minutos más. Por último, se mide la turbidez del clarificado y se observa el color; el vaso o vasos que posean menor turbidez marcarán el intervalo óptimo de pH.

4. El procedimiento expuesto se realiza para todas las alternativas coagulante-poli-electrolito. Y por último, se estudia cuál es la mejor alternativa, es decir, la más efectiva a menor coste.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se expone los resultados obtenidos para todas las alternativas de tratamiento propuestas. Dichos resultados son valorados y comparados entre sí con el fin de obtener el tratamiento más eficaz al menor coste.

6.1. Alternativas de tratamiento propuestas

1. Alternativa FeCl₃ + Ecopol

En primer lugar, se muestra las características de la muestra inicial. Seguidamente, aparece el resultado obtenido del ajuste de pH, es decir, el volumen de NaOH empleado una vez dosificado el coagulante con el fin de estar dentro del intervalo de pH óptimo (6-8).

Muestra inicial	T	17	°C
	CE	2,97	mS/cm
	Turbidez	375	NTU
	pH	5,80	

Concentración (ml/L)	FeCl ₃	Concentración (ml/L)	Poli	Volumen (ml)	sosa	pH ajustado
	0,25		0		0,28	7,18
	0,50		0		0,45	7,37
	0,75		0		0,56	7,32
	1,00		0		0,65	7,21
	1,25		0		0,80	7,20
	1,50		0		0,90	6,90

Tabla 5. Volumen de sosa necesario para neutralizar la muestra según concentración de coagulante

A continuación se muestran los resultados obtenidos para la decisión de la **dosis óptima de coagulante (sin polielectrolito)**:

Muestra inicial	T	22,90	°C
	CE	2,80	mS/cm
	Turbidez	200	NTU
	pH	5,80	

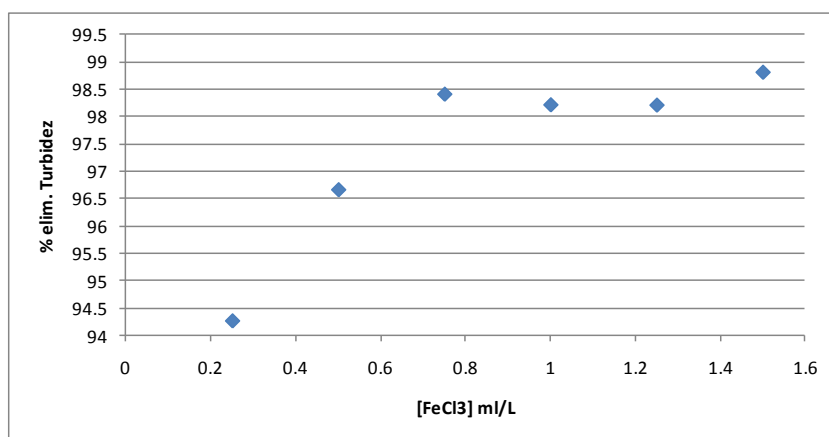


Gráfico 4. Porcentaje de eliminación de turbidez conseguida según concentración de coagulante $FeCl_3$ aplicada.

El porcentaje de eliminación de turbidez es muy bueno a partir de los 0,75 ml/L de coagulante. A partir de este punto, una mayor dosificación de coagulante no mejoraría los resultados significativamente.

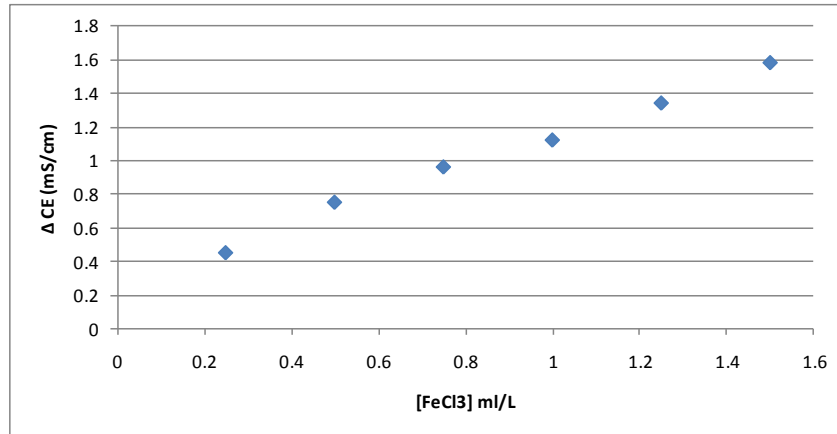


Gráfico 5. Variación de la conductividad frente a la concentración de $FeCl_3$.

El incremento de conductividad es mayor a medida que se aplican mayores dosis de coagulante, ello se debe al aporte extra de cationes Fe^{3+} y aniones Cl^- , los cuales aumentan la carga eléctrica de la disolución. No es aconsejable elegir una dosis que sobrepase un incremento de 0.8 mS/cm ya que el límite de vertido se sitúa en 3 mS/cm.

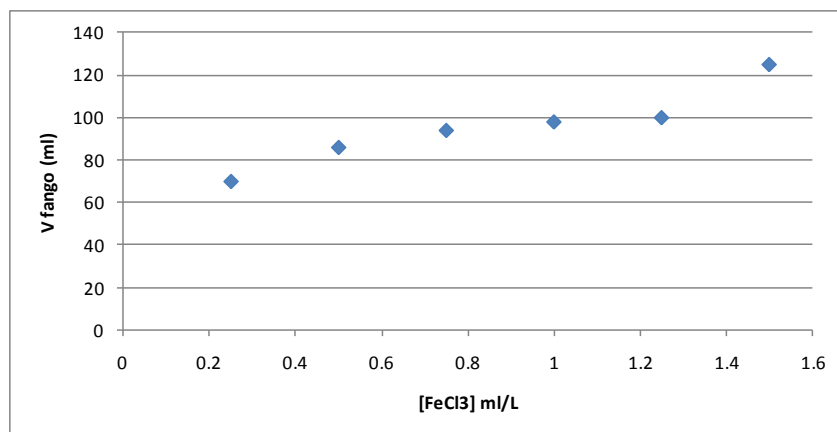


Gráfico 6. Producción de fango según concentración de coagulante $FeCl_3$ aplicada.

El volumen de fango generado en este caso varía conforme se incrementa la concentración de coagulante. Normalmente, la producción de fango es mayor a medida que se incrementa la concentración de coagulante ya que se va generando un mayor número de flóculos de pequeño tamaño, siendo más lenta la sedimentación y quedando un mayor espesor de fango decantado.

La dosis de 0,75 ml/L consigue eliminar un buen porcentaje de turbidez y por encima del límite impuesto del 98%, el aporte de conductividad no llega al 1 mS/cm y la generación de fangos es razonable al encontrarse en 94 ml, por lo tanto, es la dosis óptima de coagulante elegida para continuar con el siguiente ensayo.

Seguidamente se exponen los resultados del ensayo para la **determinación de la dosis óptima de polielectrolito** utilizando la misma muestra inicial y dosis óptima de FeCl_3 del ensayo anterior.

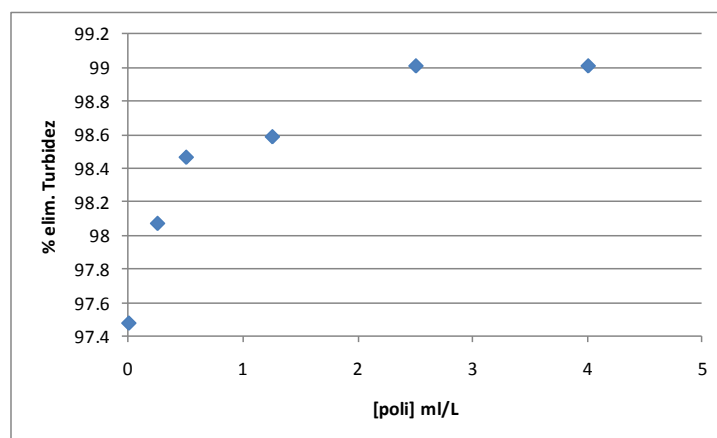


Gráfico 7. Porcentaje de eliminación de turbidez conseguida según concentración de polielectrolito Ecopol aplicada y 0,75 ml/L de FeCl_3 .

Los porcentajes de eliminación de turbidez son en general bastante elevados, a partir de 0,25 ml/L ya se supera el umbral óptimo del 98%.

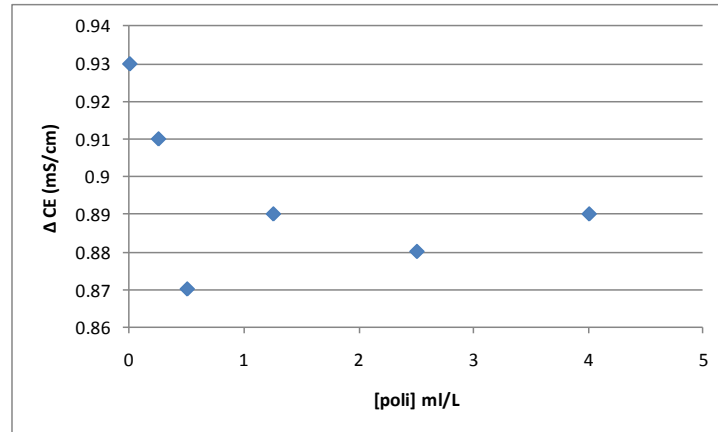


Gráfico 8. Variación de la conductividad frente a la concentración de polielectrolito Ecolpol y 0,75 ml/L de $FeCl_3$.

El incremento de conductividad eléctrica a la hora de aumentar las dosis de polielectrolito experimenta alguna pequeña variación. No se percibe una relación directa entre incremento de conductividad y el incremento de concentración. Se concluye por tanto que, el polímero no interfiere en la conductividad eléctrica del vertido y ha habido alguna interferencia en el momento de dosificar neutralizante o coagulante en los vasos con concentración de 0 y 0,25 ml/L de polielectrolito.

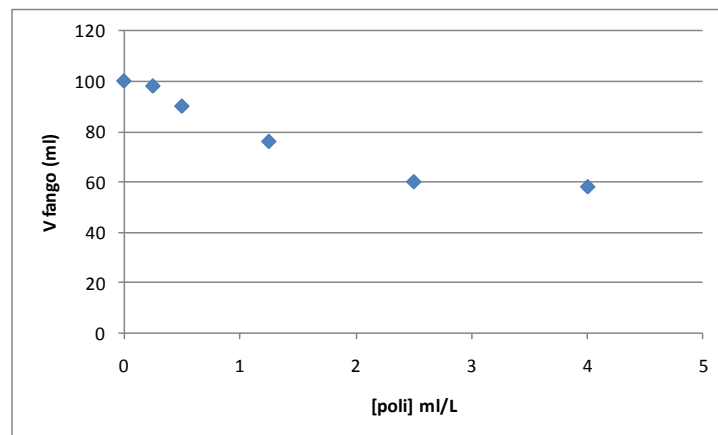


Gráfico 9. Producción de fango según concentración de polielectrolito Ecolpol aplicada y 0,75 ml/L de $FeCl_3$.

Como se observa en el Gráfico 9, el volumen de fango generado es menor a medida que aumenta la concentración de polielectrolito. Se observó en el laboratorio que a mayores

concentraciones de polielectrolito se generaba un menor número de flóculos pero más estables y de mayor tamaño y densidad, capaces de sedimentar rápidamente y de forma muy homogénea, potenciando la compactación del fango y así reduciendo el volumen.

Se necesita conocer ahora si es rentable utilizar la menor dosis de polielectrolito que consigue eliminar el 98% de la turbidez (0,25 ml/L) sabiendo que la generación de fango es mayor a esta dosis que si se emplean dosis más elevadas. En el estudio de los costes económicos, se tienen en cuenta los volúmenes de polielectrolito, coagulante y sosa cáustica empleados, además del coste de gestionar el fango generado.

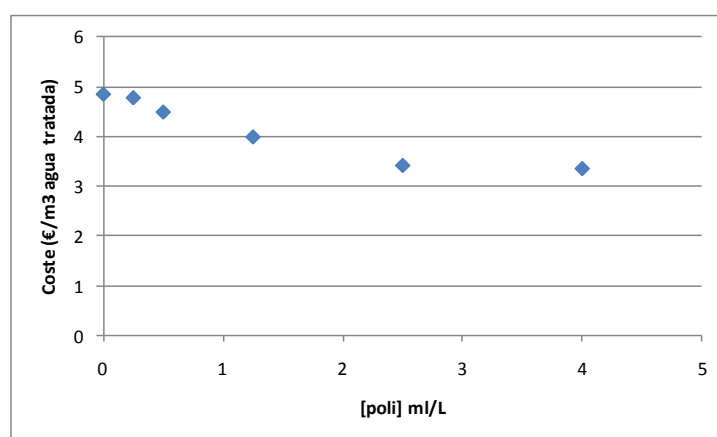


Gráfico 10. Coste por m3 de agua tratada según concentración de polielectrolito Ecopol empleada y 0,75 ml/L de FeCl₃.

Como muestra la gráfica 10, la dosis de 0,25 ml/L posee un coste muy elevado en comparación con la dosis de 4 ml/L. Esto se debe a que tiene más relevancia el coste de la gestión del fango que la dosificación del polielectrolito. Por tanto, 4 ml/L es la dosis óptima de polielectrolito ya que consigue eliminar el mayor porcentaje de turbidez y el coste del tratamiento es el menor.

Por último, los resultados que definen **la dosis óptima real de coagulante** con la misma muestra inicial y la dosis de polielectrolito obtenida en el paso anterior, son los siguientes:

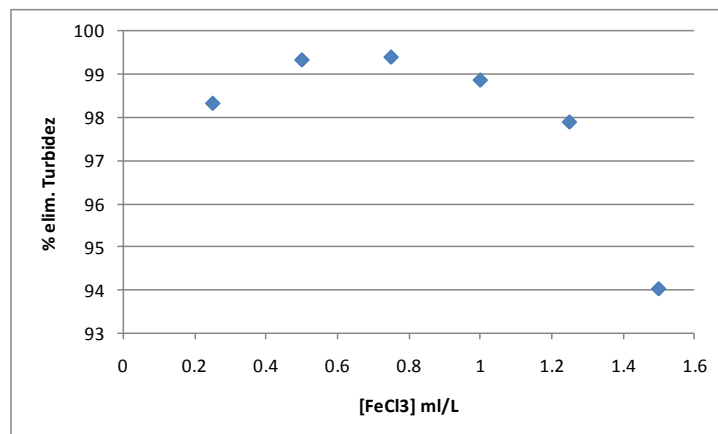


Gráfico 11. Porcentaje de eliminación de turbidez conseguida según concentración de coagulante $FeCl_3$ aplicada y con 4 ml/L de Ecopol.

El porcentaje de eliminación de turbidez se incrementa a medida que se aumenta la concentración de coagulante hasta 0,75 ml/L, a partir de esta dosis, la turbidez va incrementándose en la muestra disminuyendo el porcentaje de turbidez eliminada. Esto se debe a una posible sobresaturación de coagulante (zona 3 de la Figura 7).

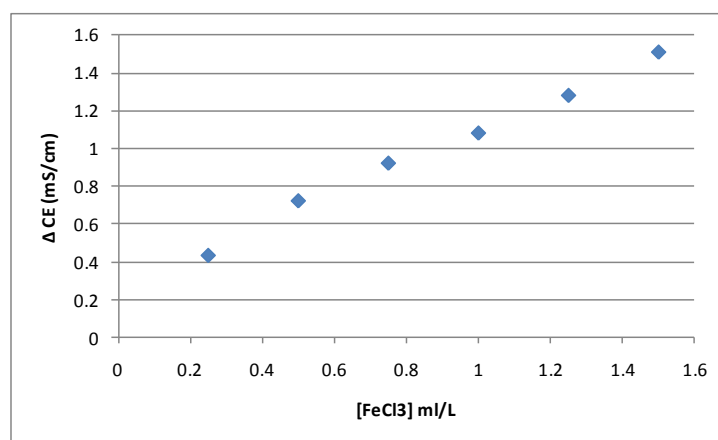


Gráfico 12. Variación de la conductividad frente a la concentración de coagulante $FeCl_3$ con 4 ml/L de Ecopol constante.

La variación de conductividad eléctrica va ascendiendo a medida que se incrementan las dosis de coagulante.

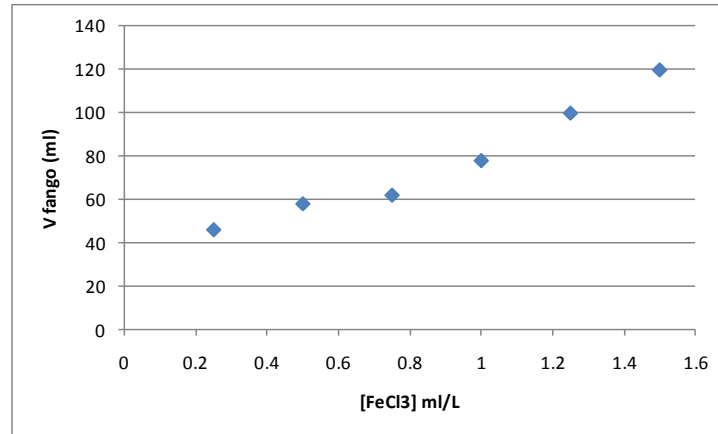


Gráfico 13. Producción de fango según concentración de coagulante $FeCl_3$ aplicada y con 4 ml/L de Ecopol constante.

La producción de fango también aumenta a medida que se incrementan las dosis de coagulante.

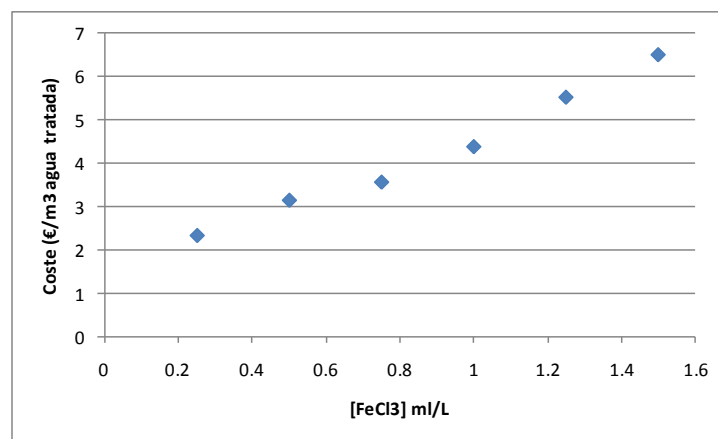


Gráfico 14. Coste por m^3 de agua tratada según concentración de coagulante $FeCl_3$ aplicada y 4 ml/L de Ecopol.

El coste del tratamiento asciende a medida que se aumenta la concentración de coagulante aplicada. La dosis óptima de coagulante es 0,25 ml/L ya que consigue reducir la turbidez en un 98,33%, el volumen de fango generado es el menor (76,67 ml/L agua), el incremento de conductividad no llega a 0,5 $\mu S/cm$ y el coste es el más económico posible.



Figura 10. Resultado del tratamiento con $FeCl_3$ y Ecol para diferentes concentraciones de $FeCl_3$ (de izquierda a derecha la concentración va incrementándose).

Con las dosis óptimas de coagulante y polielectrolito obtenidas se obtienen los siguientes resultados:

Tratamiento	Dosis óptima (ml/L)	% elim. turbidez	ΔCE (mS/cm)	V fango (ml/L agua)	pH final	Coste (€/m ³ tratada)	Coste(€)/año
$FeCl_3$	0,25	98,33	0,43	76,67	6,53	2,32	78539,57
Ecol 0,2%	4						

2. Alternativa FeCl₃ + Quifloc

Aunque la muestra inicial ahora sea diferente, la **dosis óptima de coagulante sin polielectrolito** en este caso es la misma que la alternativa anterior ya que se utiliza el mismo coagulante. Esta dosis es de 0,75 ml/L.

Muestra inicial	T	14,10	°C
	CE	2,67	mS/cm
	Turbidez	238	NTU
	pH	5,75	

A continuación se expone los resultados de la determinación de **dosis óptima de polielectrolito** con 0,75 ml/L de coagulante en todos los vasos de precipitados:

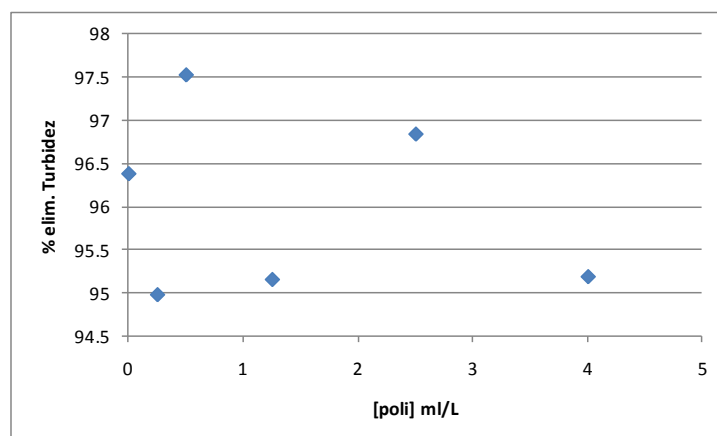


Gráfico 15. Porcentaje de eliminación de turbidez conseguida según concentración de polielectrolito Quifloc aplicada y 0,75 ml/L de FeCl₃.

En ningún caso los porcentajes de eliminación de turbidez supera el límite establecido del 98%. Además, no se observa ninguna relación al aumentar progresivamente la dosis de polielectrolito Quifloc.

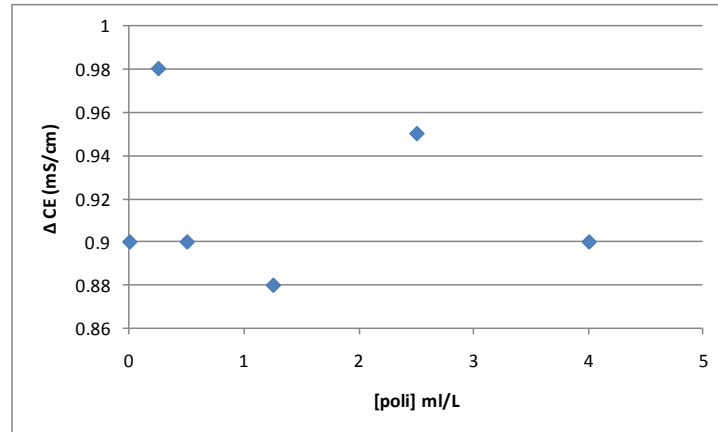


Gráfico 16. Variación de la conductividad frente a la concentración de polielectrolito Quifloc y 0,75 ml/L de $FeCl_3$.

Como en el caso del $FeCl_3$ + Ecopol, la conductividad no guarda ninguna relación con la variación en la concentración de polielectrolito Quifloc. Las pequeñas variaciones que se perciben en el Gráfico 16 se deben a interferencias en el momento de dosificar el coagulante y el neutralizante, pudiendo variar ligeramente la conductividad de un vaso a otro dependiendo de la precisión en la dosificación de los reactivos mencionados.

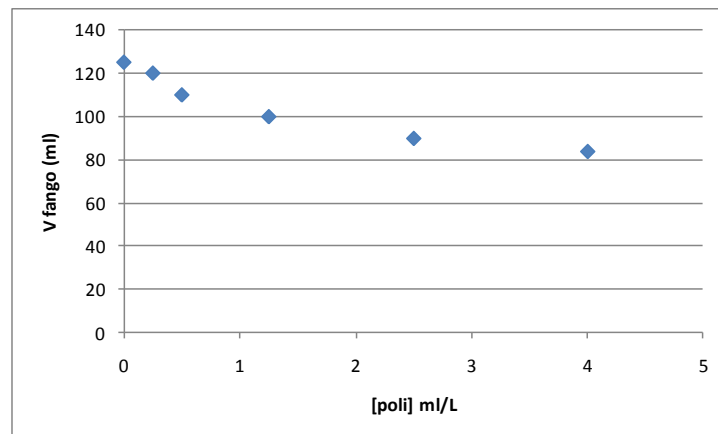


Gráfico 17. Producción de fango según concentración de polielectrolito Quifloc aplicada y 0,75 ml/L de $FeCl_3$.

Como en la alternativa anterior, a medida que se aumenta la dosis de polielectrolito va disminuyendo progresivamente el volumen de fango generado.

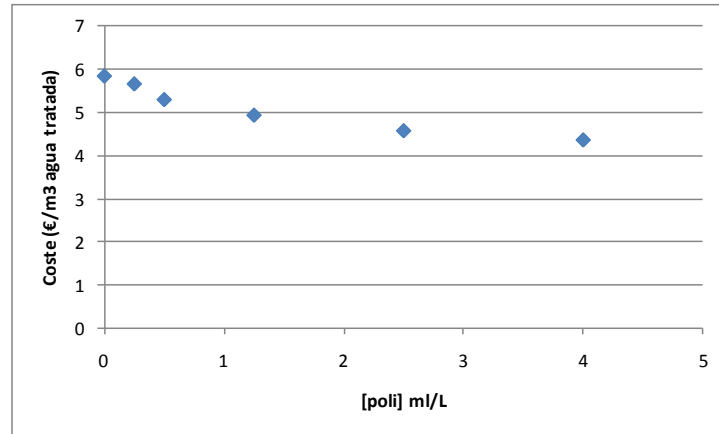


Gráfico 18. Coste por m³ de agua tratada según concentración de polielectrolito Quifloc aplicada y 0,75 ml/L de FeCl₃,

Por tanto, es el coste económico del tratamiento el que proporciona el resultado para optar por una dosis óptima de polielectrolito. Ésta es de 4 ml/L de polielectrolito Quifloc ya que genera el menor volumen de fango y consecuentemente, es la que proporciona el coste más barato.

Por último, la **dosis óptima real de coagulante** con la dosis de polielectrolito obtenida (4 ml/L), viene definida por los siguientes resultados:

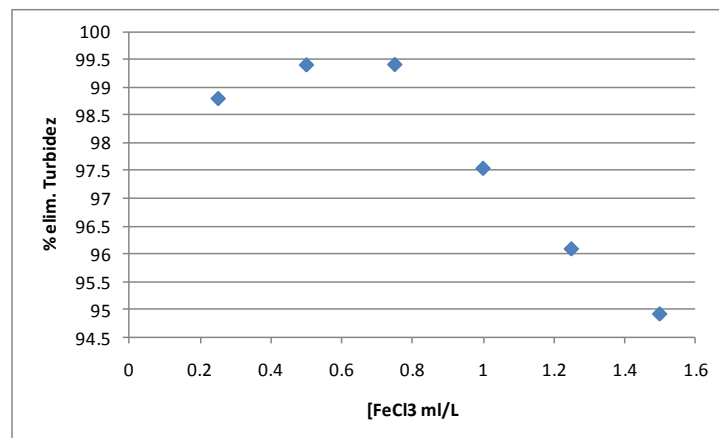


Gráfico 19. Porcentaje de eliminación de turbidez conseguida según concentración de coagulante FeCl₃ aplicada y con 4 ml/L de Quifloc.

La eliminación de turbidez es muy buena a dosis bajas. A partir de dosis de coagulante de 0.75 ml/L comienza a sobresaturarse la muestra, a cambiar las cargas de los coloides y vuelve a ascender la turbidez (zona 3 de la Figura 7), disminuyendo a su vez el porcentaje de eliminación de turbidez.

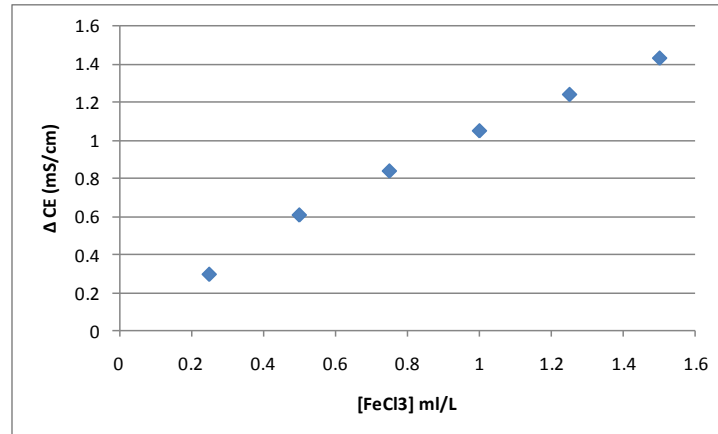


Gráfico 20. Variación de la conductividad frente a la concentración de coagulante $FeCl_3$ y 4 ml/L de Quifloc.

Como en la alternativa anterior, a medida que se incrementan las dosis de coagulante la conductividad también aumenta considerablemente.

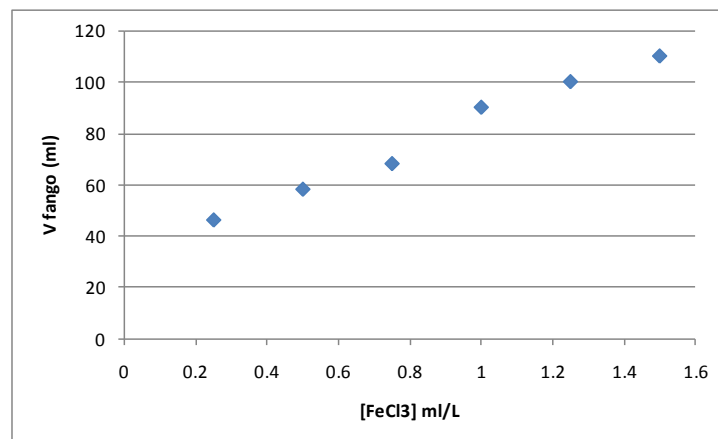


Gráfico 21. Producción de fango según concentración de coagulante $FeCl_3$ aplicada y con 4 ml/L de Quifloc.

El volumen de fango generado también se incrementa a medida que aumenta la dosis de coagulante.

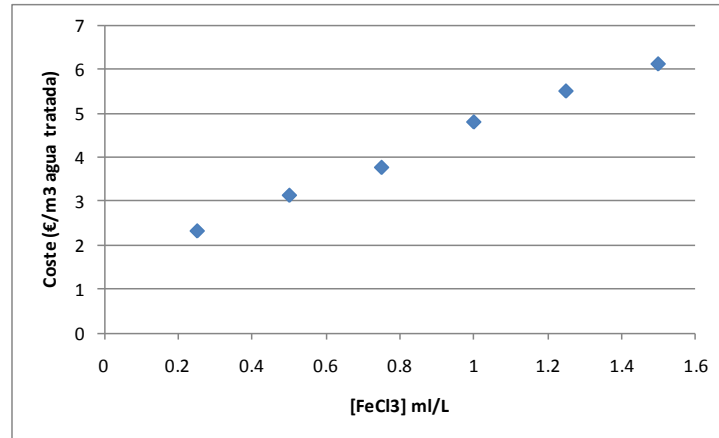


Gráfico 22. Coste por m³ de agua tratada según concentración de coagulante FeCl₃ aplicada y con 4 ml/L de Quifloc.

Los costes del tratamiento se incrementan a medida que se añade una concentración mayor de coagulante.

La dosis óptima de coagulante es 0,25 ml/L ya que elimina un porcentaje de turbidez del 98,8% y el incremento de conductividad es de 0.3 mS/cm; además el volumen de fango generado y el coste del tratamiento es el mínimo.



Figura 11. Resultado del tratamiento con FeCl₃ y Quifloc para diferentes concentraciones de FeCl₃ (de izquierda a derecha la concentración va incrementándose).

Con las dosis óptimas expuestas se obtienen los siguientes resultados:

Tratamiento	Dosis óptima (ml/L)	% elim. turbidez	Δ CE (mS/cm)	V fango (ml/L agua)	pH final	Coste (€)/m ³	Coste (€)/año
FeCl ₃	0,25	98,80	0.3	76.67	6,60	2,31	78128,48
Quifloc 0.2%	4						

3. Alternativa Ecomix + Ecopol

El ajuste de pH para el nuevo coagulante y para la nueva muestra inicial es el siguiente:

Muestra inicial	T	21,60	°C
	CE	3,13	mS/cm
	Turbidez	210	NTU
	pH	5,52	

Concentración ecomix (ml/L)	Concentr. Poli (ml/L)	Volumen sosa (ml)	pH f
0,25	0	0,30	6,34
0,5	0	0,35	6,28
0,75	0	0,45	6,46
1,00	0	0,55	6,35
1,25	0	0,60	6,36
1,50	0	0,65	6,17

Tabla 6. Volumen de sosa necesario para neutralizar la muestra según la concentración de coagulante Ecomix empleada.

La elección de la **dosis óptima de coagulante sin polielectrolito** se basa en los siguientes resultados:

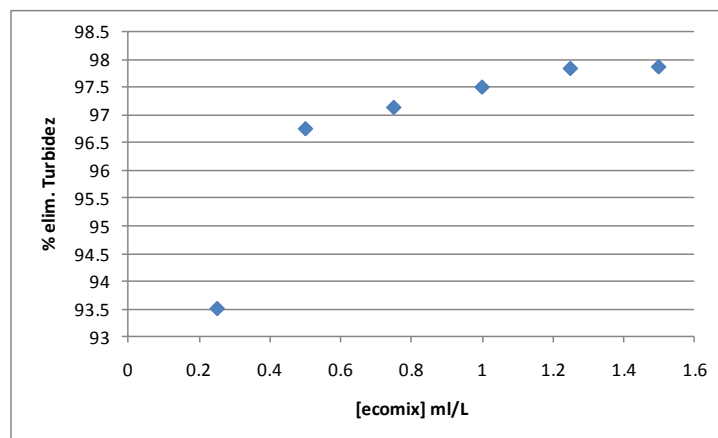


Gráfico 23. Porcentaje de eliminación de turbidez conseguida según concentración de coagulante Ecomix aplicada.

El porcentaje de turbidez eliminada por parte del Ecomix sin aplicar polielectrolito es mayor a medida que se incrementa la concentración de coagulante. Sin embargo, en ningún caso se consigue superar el valor mínimo del 98%.

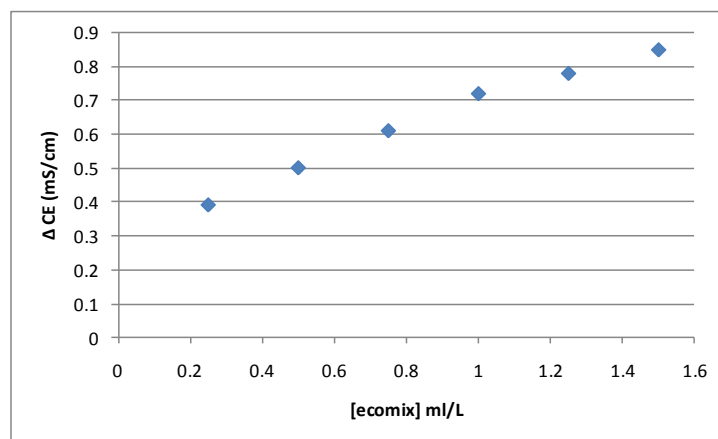


Gráfico 24. Variación de la conductividad frente a la concentración de coagulante Ecomix.

Este nuevo coagulante también incrementa la conductividad a medida que se aumenta su dosificación. En cambio, en este caso, el ión que aporta este incremento de conductividad es el catión Al^{3+} .

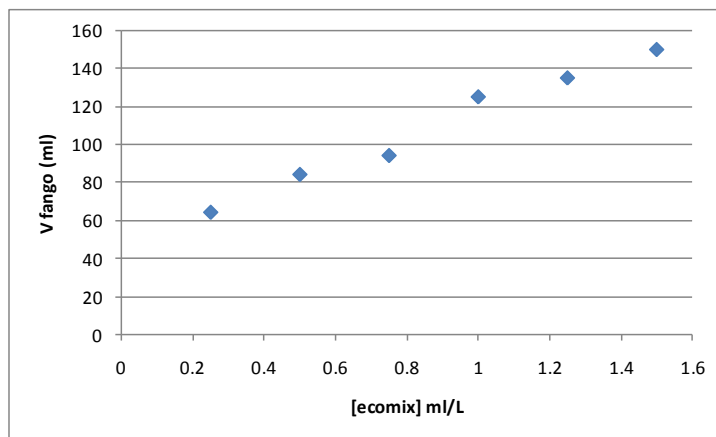


Gráfico 25. Producción de fango según concentración de coagulante Ecomix aplicada.

También la producción de fango se ve incrementada cuando se aumentan las dosis de coagulante. Sin el uso de polielectrolito, ninguna de las dosis de coagulante aplicadas consigue eliminar más del 97,9% pero se elige subjetivamente la de 0,75 ml/L ya que elimina un porcentaje relativamente alto de turbidez (97,14%), el incremento de conductividad es de 0,66 mS/cm y la producción de fango no llega a los 100 ml.

Los resultados que determinan la elección de **la dosis óptima de polielectrolito** con la dosis de coagulante obtenida anteriormente (0,75 ml/L) son los siguientes:

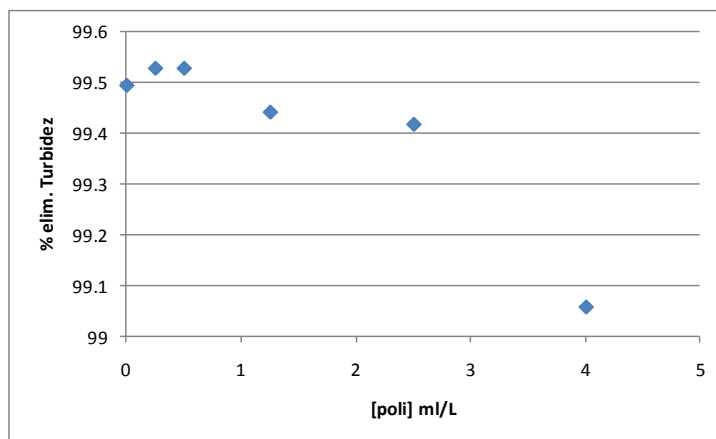


Gráfico 26. Porcentaje de eliminación de turbidez conseguida según concentración de polielectrolito Ecolol aplicada y 0,75 ml/L de Ecomix.

La efectividad conseguida al aplicar el polielectrolito Ecopol respecto al porcentaje de turbidez eliminada es muy elevada, es decir, se elimina más de un 99% a cualquier dosis de polielectrolito. Cabe destacar además que, a pequeñas dosis, se consiguen mejores resultados.

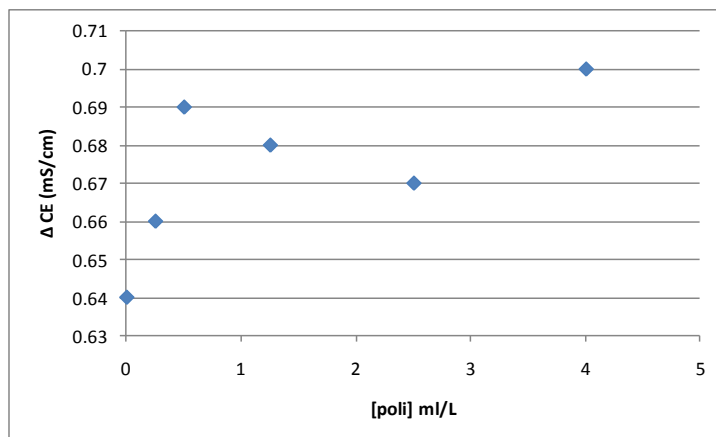


Gráfico 27. Variación de la conductividad frente a la concentración de polielectrolito Ecopol y 0,75 ml/L de Ecomix.

Las diferentes concentraciones de polielectrolito aplicadas no afectan a la conductividad. Los incrementos reflejados en la gráfica se deben a los 0,75 ml/L de coagulante aplicado y el volumen de NaOH empleado.

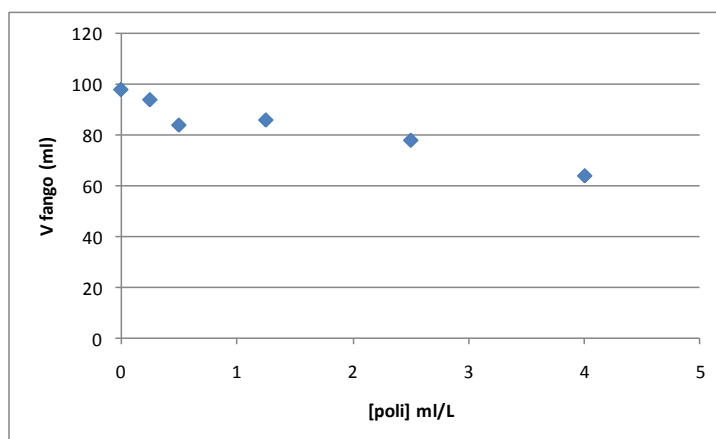


Gráfico 28. Producción de fango según concentración de polielectrolito Ecopol aplicada y 0,75 ml/L de Ecomix.

Igual que en las otras dos alternativas ya valoradas, un incremento de la concentración de polielectrolito genera un menor volumen de fango.

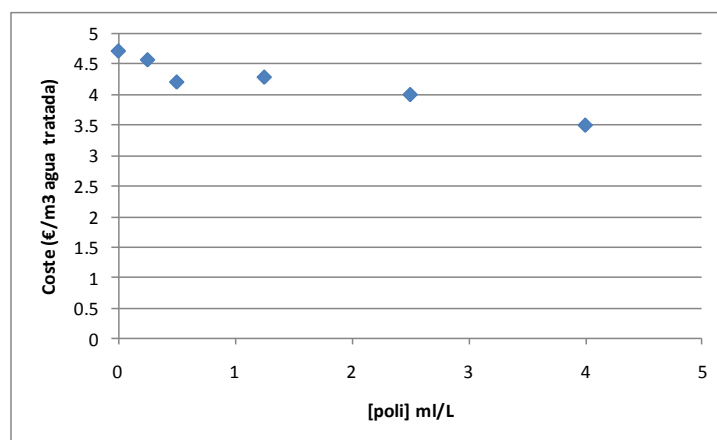


Gráfico 29. Coste por m^3 de agua tratada según la concentración de polielectrolito Ecomix aplicada y 0,75 ml/L de Ecomix.

El coste del tratamiento disminuye a medida que se incrementa la dosificación de polielectrolito. Ello se debe a que la gestión del fango es más costosa económicamente que dosificar un mayor volumen de reactivo.

Por lo tanto, se elige la dosis de 4 ml/L como dosis óptima de polielectrolito ya que elimina un 99,06% de turbidez con un coste económico y una producción de fango mínima (64ml).

Finalmente, los resultados que deciden la elección de la **dosis óptima real de coagulante** con la dosis de polielectrolito anteriormente obtenida (4 ml/L) son los siguientes:

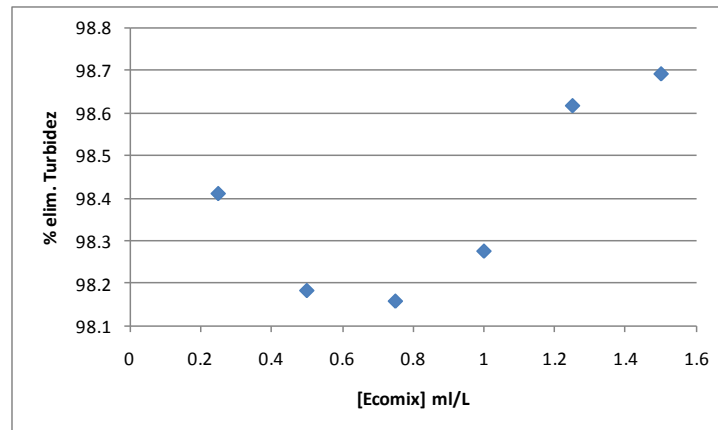


Gráfico 30. Porcentaje de eliminación de turbidez conseguida según concentración de coagulante Ecomix aplicada y con 4 ml/L de Ecopol.

Todas las dosis de coagulante aplicadas junto con 4 ml/L de polielectrolito consiguen eliminar más del 98% de turbidez. A medida que se incrementa la dosis de coagulante, el porcentaje de eliminación de turbidez va descendiendo para experimentar un ascenso importante a partir de los 0,75 ml/L. Este ascenso puede deberse a una inmersión de las partículas coloidales en un precipitado y reducirse así la turbidez.

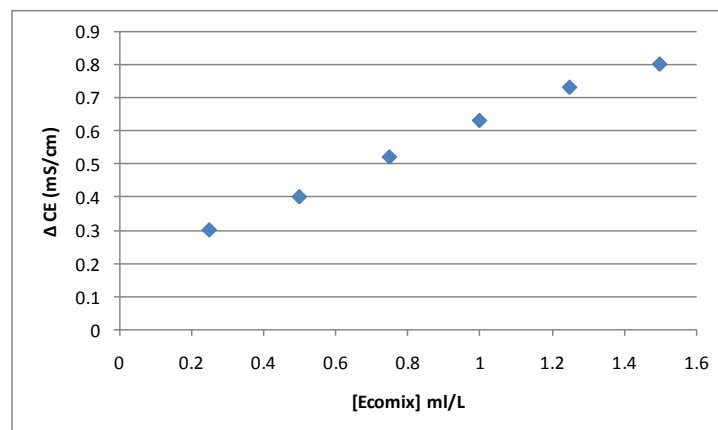


Gráfico 31. Variación de la conductividad frente a la concentración de coagulante Ecomix y 4 ml/L de Ecopol.

La conductividad del agua siempre va incrementándose a medida que la dosificación de coagulante va en ascenso.

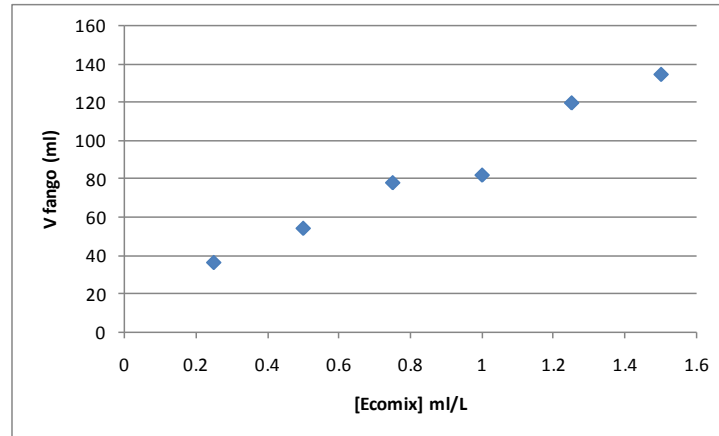


Gráfico 32. Producción de fango según concentración de coagulante Ecomix aplicada y con 4 ml/L de Ecopol.

El volumen de fango generado también es mayor a medida que se incrementa las dosis de coagulante.

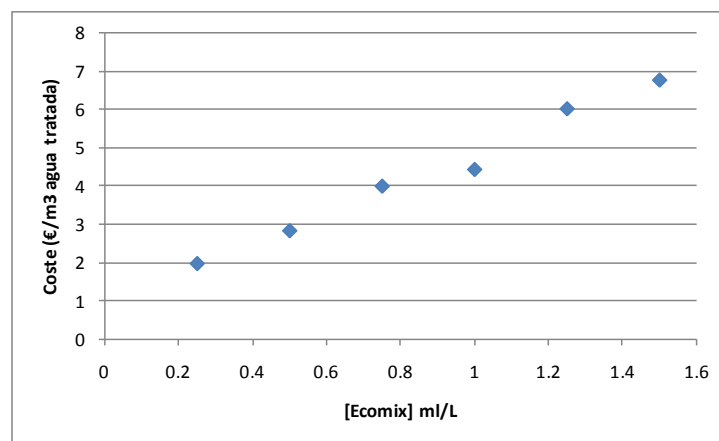


Gráfico 33. Coste por m^3 de agua tratada según concentración de coagulante Ecomix aplicada y con 4 ml/L de Ecopol.

Los costes de tratamiento se van incrementando junto con el aumento de concentración de coagulante ya que se gasta un mayor volumen de producto, el volumen de fango a gestionar es mayor y el volumen de sosa cáustica necesario para neutralizar la mezcla también es más elevado.

Por lo que se elige 0.25 ml/L de coagulante Ecomix y 4 ml/L de polielectrolito Ecopol para conseguir un tratamiento óptimo y económico. Con estas dosificaciones se consigue una eliminación de turbidez del 98,41% con un incremento de conductividad del 0,3 mS/cm y una generación de fango muy pequeña (60 ml/L agua) al menor coste.

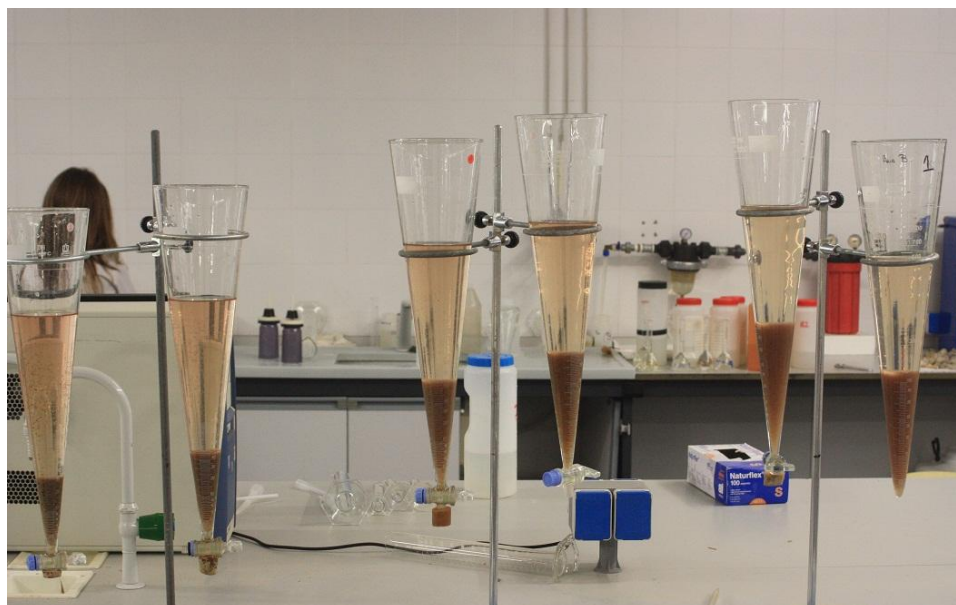


Figura 12. Resultado del tratamiento con Ecomix y Ecopol para diferentes concentraciones de Ecomix (de izquierda a derecha la concentración va incrementándose).

Se exponen los resultados en la siguiente tabla:

Tratamiento	Dosis óptima (ml/L)	%elim.turbidez	Δ CE (mS/cm)	V fango (ml/L agua)	pH final	Coste (€)/m ³ tratada	Coste (€)/año
Ecomix	0,25	98,41	0,3	60	6,51	1,98	66864,40
Ecopol	4						

4. Alternativa Ecomix + Quifloc

El ajuste de pH y la dosis óptima de coagulante sin polielectrolito son el mismo que el obtenido en la alternativa anterior (0,75 ml/L) ya que se utiliza el mismo coagulante con una muestra inicial con características muy parejas a la anterior.

Muestra inicial	T	14.1	°C
	CE	3.14	mS/cm
	Turbidez	201	NTU
	pH	5.36	

La elección de la **dosis óptima de polielectrolito** se basa en los siguientes análisis ayudados de la dosificación de 0,75 ml/L de Ecomix a todos los vasos:

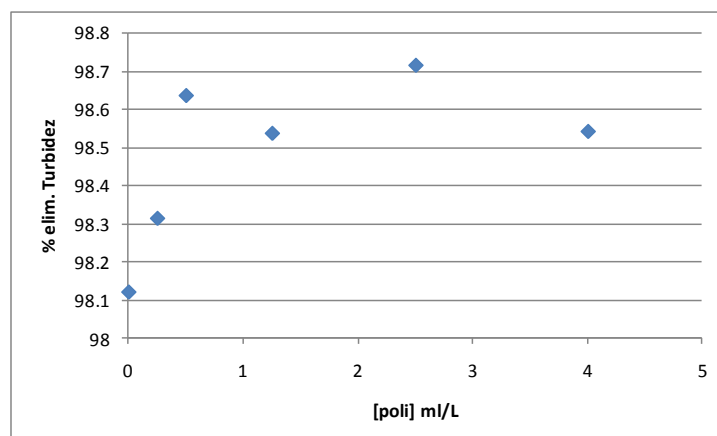


Gráfico 34. Porcentaje de eliminación de turbidez conseguida según concentración de polielectrolito Quifloc aplicada y 0,75 ml/L de Ecomix.

Dosificando cualquier concentración de polielectrolito se consigue eliminar más del 98% de la turbidez inicial; incluso, sin polielectrolito ya se consigue un buen resultado.

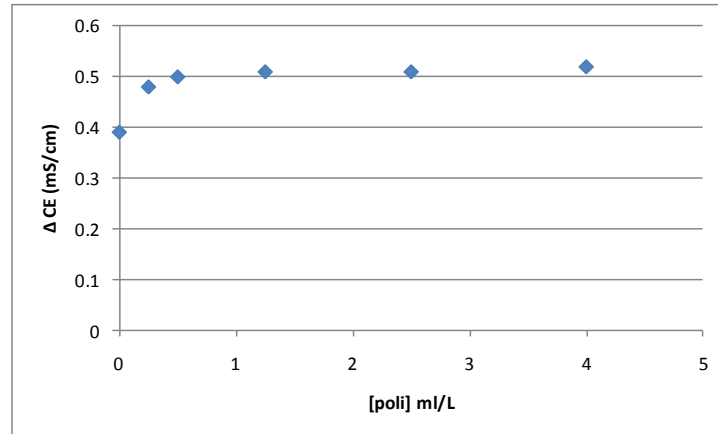


Gráfico 35. Variación de la conductividad frente a la concentración de polielectrolito Quifloc y 0,75 ml/L de Ecomix.

La conductividad no varía de forma significativa a medida que se aumenta la dosis de polielectrolito; el incremento medido en cada vaso, el cual es muy semejante entre ellos, se debe a la conductividad aportada por los 0,75 ml/L de coagulante utilizados para esta determinación y los 0,75 ml/L de sosa cáustica empleada para el ajuste de pH.

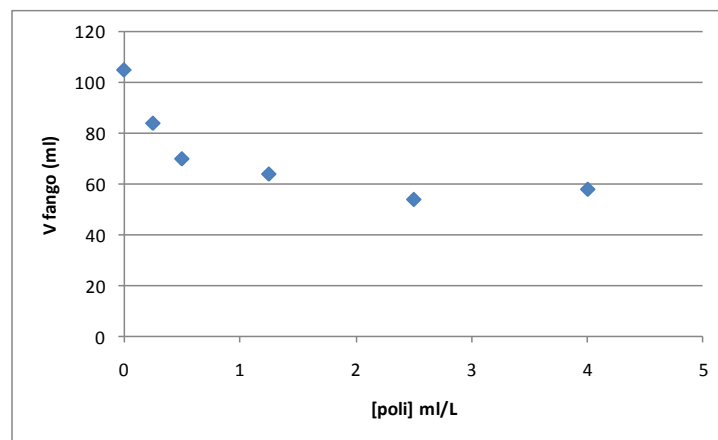


Gráfico 36. Producción de fango según concentración de polielectrolito Quifloc aplicada y 0,75 ml/L de Ecomix.

Como se ha visto hasta ahora, el volumen de fango es menor a medida que se va incrementando la dosis de polielectrolito.

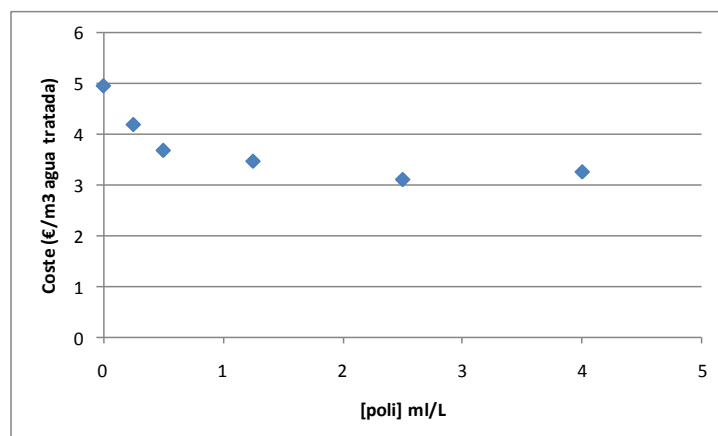
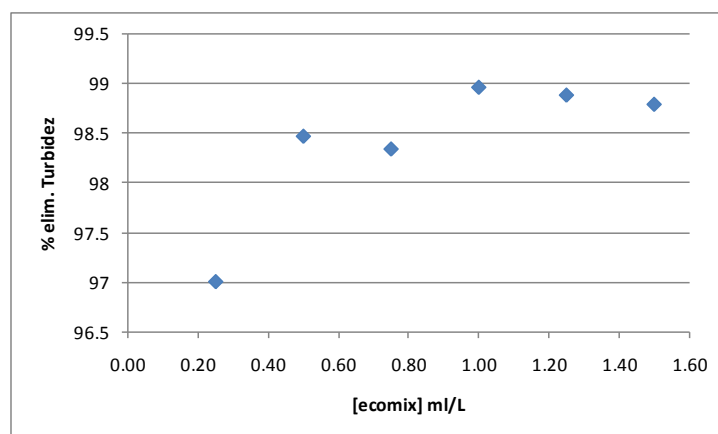


Gráfico 37. Coste por m^3 de agua tratada al variar la concentración de polielectrolito *Quifloc* y 0,75 ml/L de *Ecomix*.

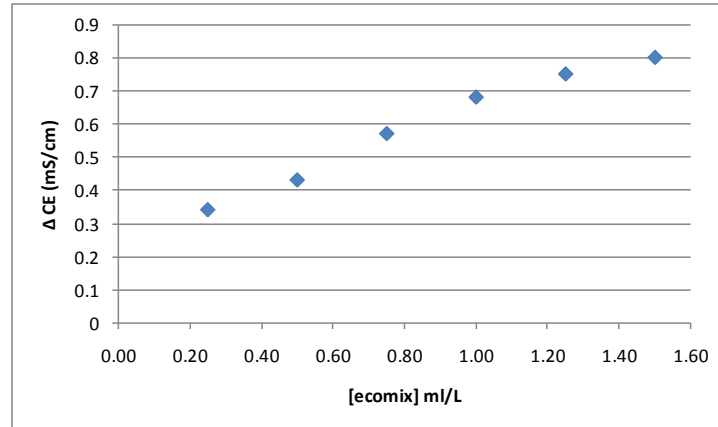
Se elige la dosis de 2,5 ml/L como dosis óptima de polielectrolito ya que el tratamiento a esta concentración posee el menor coste y los resultados en cuanto a eliminación de turbidez son muy buenos.

Para elegir la **dosis óptima real de coagulante** utilizando la dosis óptima de polielectrolito obtenida anteriormente (2,5 ml/L) se ha valorado los siguientes resultados:



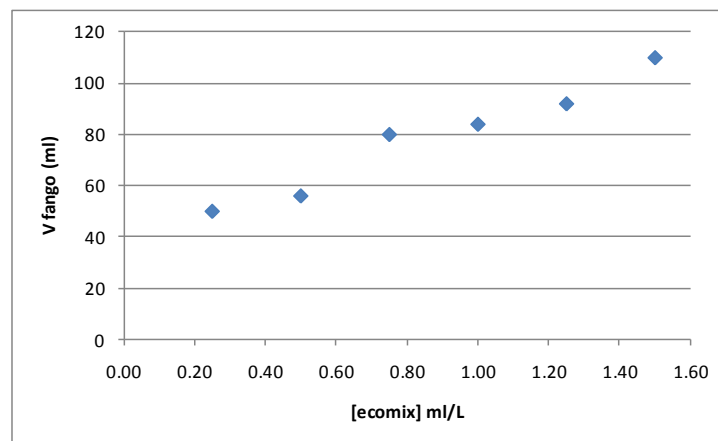
Gráfica 38. Porcentaje de eliminación de turbidez conseguida según concentración de coagulante *Ecomix* aplicada y con 2,5 ml/L de *Quifloc*.

Solamente a partir de 0,5 ml/L de coagulante se consigue eliminar más del 98% de la turbidez inicial.



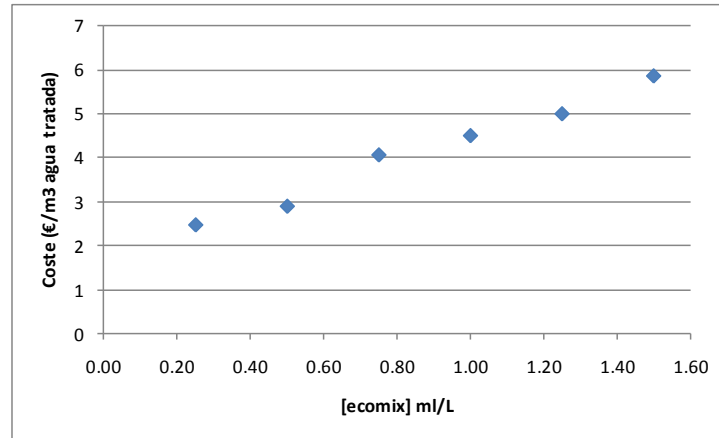
Gráfica 39. Variación de la conductividad frente a la concentración de coagulante Ecomix y 2,5 ml/L de Quifloc.

La conductividad se incrementa a medida que se aplican mayores concentraciones de coagulante a cada vaso.



Gráfica 40. Producción de fango según concentración de coagulante Ecomix aplicada y con 2,5 ml/L de Quifloc.

El volumen de fango generado también va siendo mayor a medida que se aplican mayores dosis de coagulante.



Gráfica 41. Coste por m^3 de agua tratada según concentración de coagulante Ecomix aplicada y con 2,5 ml/L de Quifloc.

Los costes del tratamiento también se incrementan a medida que se aumentan las dosis de coagulante a la mezcla.

Se elige 0,5 ml/L como dosis óptima real de coagulante Ecomix que junto con 2,5 ml/L de polielectrolito Quifloc se consigue eliminar 98,47% de turbidez inicial con un incremento de conductividad de 0,43 mS/cm generando 93,33 ml de fango a un coste bastante razonable.



Figura 13. Resultado del tratamiento con Ecomix y Quifloc para diferentes concentraciones de Ecomix (de izquierda a derecha la concentración va incrementándose).

Los resultados obtenidos de esta combinación se resumen en la siguiente tabla:

Tratamiento	Dosis óptima (ml/L)	% elim. turbidez	Δ CE (mS/cm)	V fango (ml/m ³ agua)	pH final	Coste (€)/m ³ tratada	Coste (€)/año
Ecomix	0,5	98,47	0,43	93,33	6,48	2,89	97764,47
Quifloc	2,5						

6.2. Intervalo de pH óptimo para los dos coagulantes empleados

Una vez se obtuvieron las dosis óptimas para cada alternativa coagulante-floculante se hicieron pruebas de pH para corroborar el intervalo de pH aconsejado por los fabricantes de cada coagulante para conseguir un tratamiento óptimo.

Según el fabricante del coagulante Ecomix, el margen de pH de trabajo para este producto es de 5 a 10. Para el cloruro férrico se comenta que los mejores resultados experimentales se tienen cuando se trabaja a pH entre 4 y 5. La bibliografía sostiene que no es conveniente realizar el proceso de tratamiento químico-físico de coagulación-floculación a pH bajos, sino a pH cercanos a la neutralidad.

Los resultados que definen el intervalo óptimo de pH para cada coagulante son los siguientes:

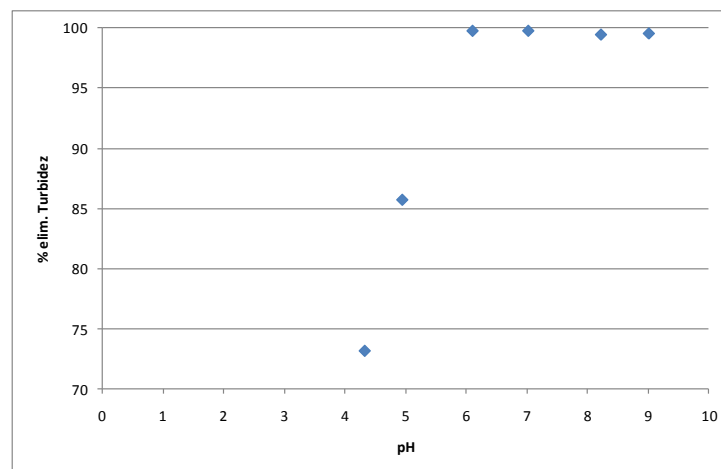
- Intervalo de pH óptimo para el cloruro férrico

Muestra inicial	T	13,6	°C
	CE	2,72	mS/cm
	Turbidez	339	NTU
	pH	5,29	

pH ajustado	% turbidez elim.
9,01	99,53
8,22	99,43
7,02	99,75
6,1	99,75
4,94	85,72
4,32	73,19

Tabla7. Porcentaje de turbidez eliminada según el pH de tratamiento

La siguiente gráfica muestra los resultados obtenidos en cuanto a porcentaje de eliminación de turbidez según el valor de pH ajustado.



Gráfica 42. Variación de eliminación de turbidez según el pH de tratamiento



Figura 14. Prueba “jar-test” a diferentes pH de tratamiento con 0,5 ml/L de $FeCl_3$ en todos los vasos (de derecha a izquierda pH de: 9,01, 8,22, 7,02, 6,1, 4,94 y 4,32).

La imagen muestra el clarificado conseguido según el pH ajustado en cada vaso. Todos los vasos poseen 0,5 ml/L de cloruro férrico y el volumen de sosa necesario para ajustar el pH al valor deseado.

El vaso con pH 4,94 genera flóculos muy grandes que sedimentan muy rápidamente. Además, el vaso con pH 4,32 genera muy poco fango y el clarificado es turbio. El intervalo entre [6,1 - 7,02] es el que consigue un mayor porcentaje de turbidez eliminado, por lo que será el intervalo óptimo de pH para un buen tratamiento con cloruro férrico.

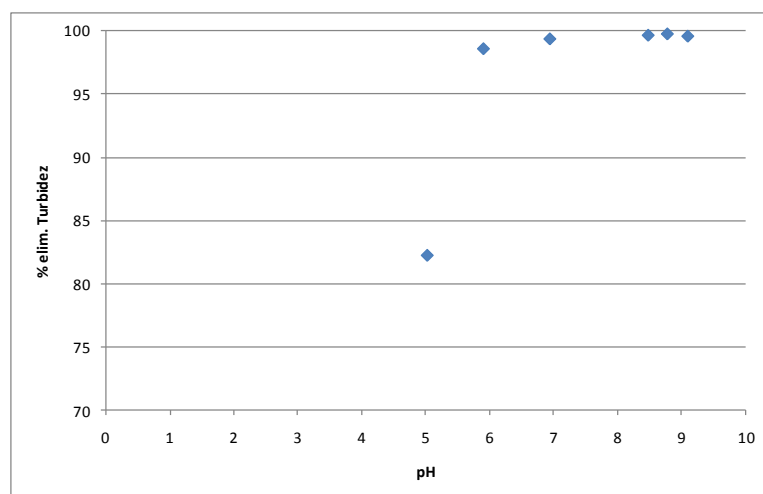
- Intervalo de pH óptimo para el coagulante Ecomix

Muestra inicial	T	17	°C
	CE	3,35	mS/cm
	Turbidez	313	NTU
	pH	6,19	

pH f	% turbidez elim.
5,09	82,27
6,03	98,57
6,93	99,35
8,5	99,74
8,98	99,60
8,48	99,63

Tabla 8. Porcentaje de turbidez eliminada según el pH de tratamiento

La siguiente tabla, como en el caso anterior, muestra el porcentaje de turbidez obtenido según el valor de pH ajustado.



Gráfica 43. Variación de eliminación de turbidez según el pH de tratamiento



Figura 15. Prueba “jar-test” a diferentes pH de tratamiento con 0,75 ml/L de Ecomix en todos los vasos (de derecha a izquierda pH de: 5,09, 6,03, 6,93, 8,5, 8,78 y 8,48).

El pH va de menor a mayor siguiendo los vasos de derecha a izquierda. Todos los vasos poseen 0,75 ml/L de Ecomix sin ningún polielectrolito.

El intervalo de pH óptimo para el tratamiento con Ecomix es de [6,93 – 8,98], pues es donde se obtienen mejores resultados en cuanto a la eliminación de turbidez.

En la Figura 15 se puede observar que el clarificado en todos los casos es de color anaranjado. Con el fin de no interferir en el límite de color que establece el modelo de ordenanza de vertidos a red municipal de saneamiento de la EPSAR, se ha realizado una dilución 1/40 del clarificado del tratamiento que utiliza Ecomix y Ecolpol. Como se observa en la Figura 16, el clarificado diluído es totalmente transparente, por lo que no se produciría ninguna irregularidad en cuanto al color del vertido.

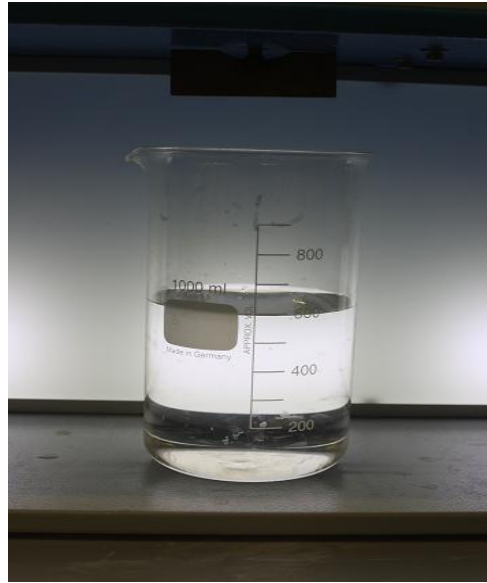
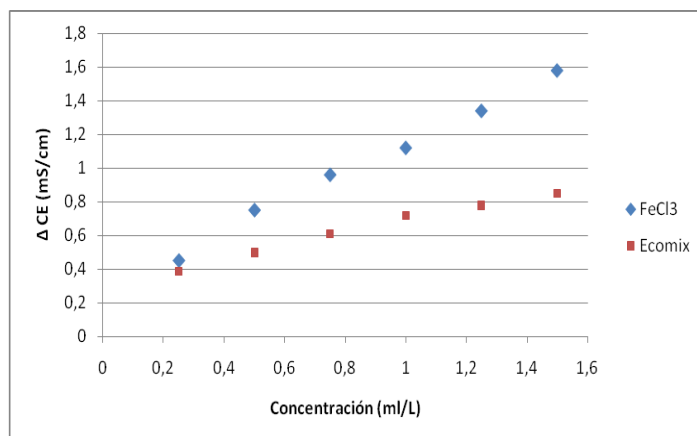


Figura 16. Clarificado diluído 1/40 del tratamiento con Ecomix a pH 6,5

Si se compara el pH óptimo de tratamiento para ambos coagulantes, se concluye que el cloruro férrico funciona mejor a pH neutro e incluso ácido; en cambio, el Ecomix funciona mejor a pH neutro también pero a su vez obtiene buenos resultados a pH básico. El Ecomix acepta un intervalo mayor de pH que el cloruro férrico

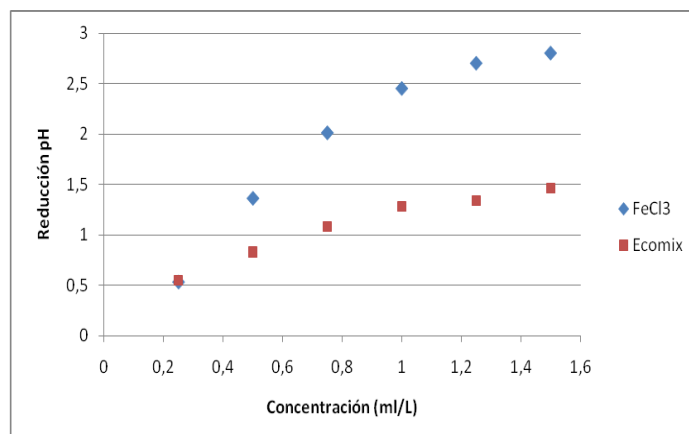
6.3. Comparativa entre los dos coagulantes sin polielectrolito sobre los parámetros estudiados

A continuación, se representa los resultados obtenidos del incremento de conductividad eléctrica, disminución de pH, volumen de fango generado y porcentaje de eliminación de turbidez para los dos coagulantes sin haber dosificado polielectrolito.



Gráfica 44. Incremento de conductividad experimentado según concentración y tipo de coagulante empleado, sin aplicar polielectrolito.

Al realizar la comparativa entre ambos coagulante para conocer el grado de afección sobre la conductividad eléctrica del sistema, se observa en la Gráfica 44 que claramente el cloruro férrico aporta mucha más conductividad al agua que el Ecomix. Esto se debe a que el cloruro férrico posee un mayor número de cationes Fe^+ y aniones Cl^- , los cuales confieren más conductividad que los cationes Al^+ que posee el Ecomix.



Gráfica 45. Disminución de pH según concentración y tipo de coagulante empleado, sin aplicar polielectrolito.

Para el caso del pH, al aplicar diferentes dosis de coagulante a la muestra inicial se observa que para ambos coagulantes, el pH se va reduciendo a medida que se aumenta la concentración. Sin embargo, el cloruro férrico hace disminuir más el pH que el Ecomix,

por tanto, se necesitará un mayor volumen de sosa cáustica para neutralizar y consecuentemente, aumentará también la conductividad.

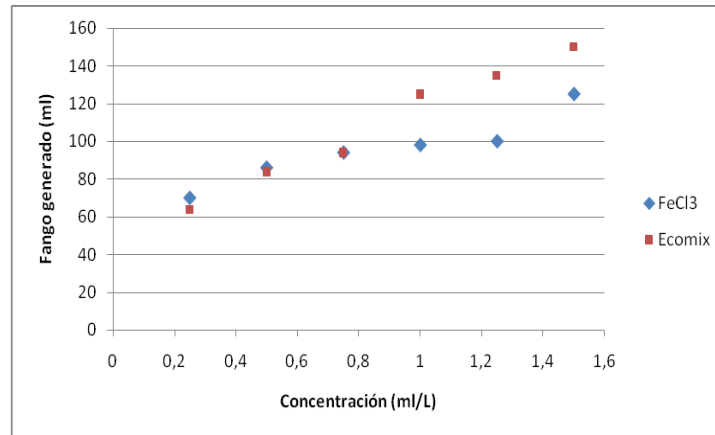


Gráfico 46. Volumen de fango producido según concentración y tipo de coagulante empleado, sin aplicar polielectrolito.

En cuanto al volumen de fango generado, cuando las dosis de ambos coagulantes son pequeñas, la generación de fango es muy semejante entre los dos; pero a partir de 1 ml/L de coagulante, es el Ecomix el que mayor volumen de fango genera.

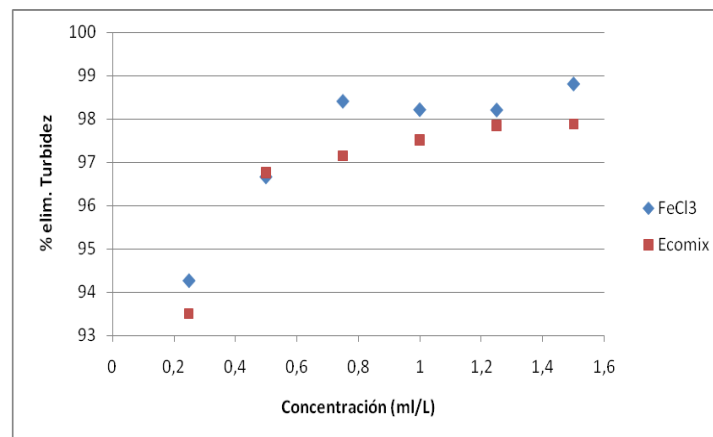


Gráfico 47. Porcentaje de turbidez eliminado según concentración y tipo de coagulante empleado, sin aplicar polielectrolito.

Analizando el porcentaje de turbidez eliminado por ambos coagulantes, si se preciede de polielectrolito, es el cloruro férrico el que mejores resultados obtiene. A partir de 0,75 ml/L

de FeCl_3 , un incremento en la dosificación no mejoraría el resultado final significativamente.

6.4. Comparativa entre los dos polielectrolitos sobre el fango generado y el porcentaje de turbidez eliminada

Seguidamente, se estudia de forma comparativa el efecto de ambos polielectrolitos utilizados sobre el volumen de fango generado y el porcentaje de turbidez eliminada dependiendo del tipo de coagulante utilizado.

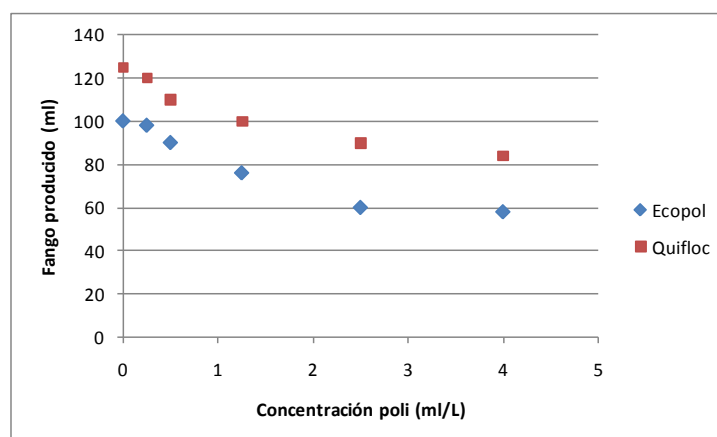


Gráfico 48. Volumen de fango generado según concentración y tipo de polielectrolito empleado, con una dosificación de FeCl_3 de 0,75 ml/L

En cuanto al volumen de fango generado por ambos polielectrolitos con 0,75 ml/L de FeCl_3 , con la misma dosis de polielectrolito, es el Quifloc el que genera mayor volumen de fangos. Además, cuanto mayor es la dosis de polielectrolito empleada, el fango producido es menor; esto se debe a que cuando la dosis es elevada, los flóculos formados son más grandes y de menor número, por lo que sedimentan y se compactan muy rápidamente; en cambio, cuando la dosis es baja, se generan muchos flóculos y de pequeño tamaño por lo que tardan más tiempo en sedimentar y compactarse la masa de fango.

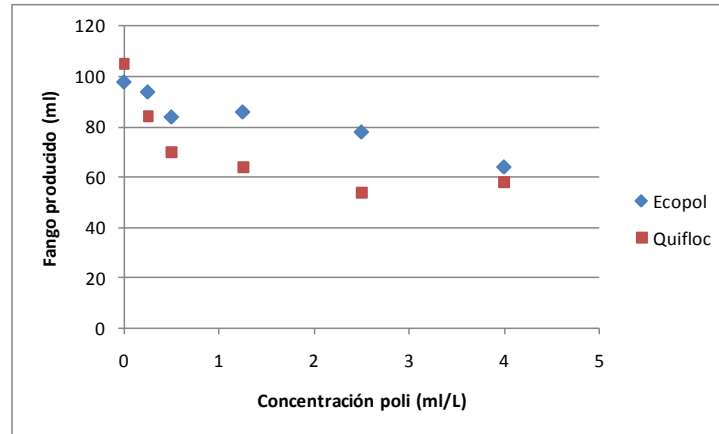


Gráfico 49. Volumen de fango generado según concentración y tipo de polielectrolito empleado, con una dosis de Ecomix de 0,75 ml/L

Si se utiliza Ecomix como coagulante, el polielectrolito Ecopol genera mayor volumen de fango que el polielectrolito Quifloc a cualquier concentración de coagulante aplicada.

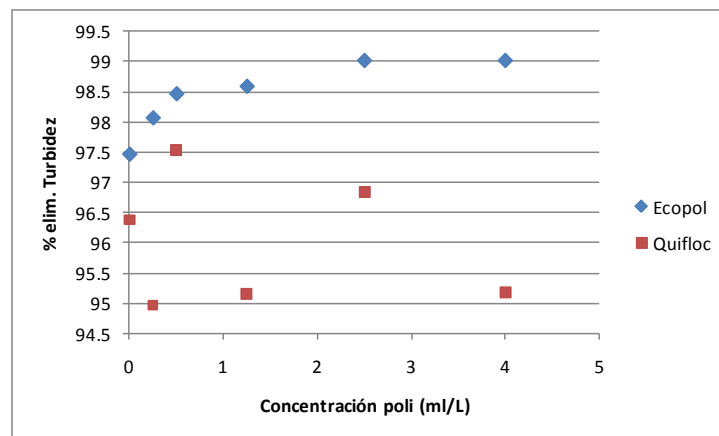


Gráfico 50. Porcentaje de turbidez eliminado según concentración y tipo de polielectrolito, con una dosis de $FeCl_3$ de 0.75 ml/L

Estudiando el porcentaje de turbidez eliminado para los dos polielectrolitos, el Ecopol consigue eliminar mucha más turbidez que el Quifloc utilizando el mismo coagulante ($FeCl_3$). A partir de 0,5 ml/L, un aumento de concentración no mejoraría el resultado final significativamente.

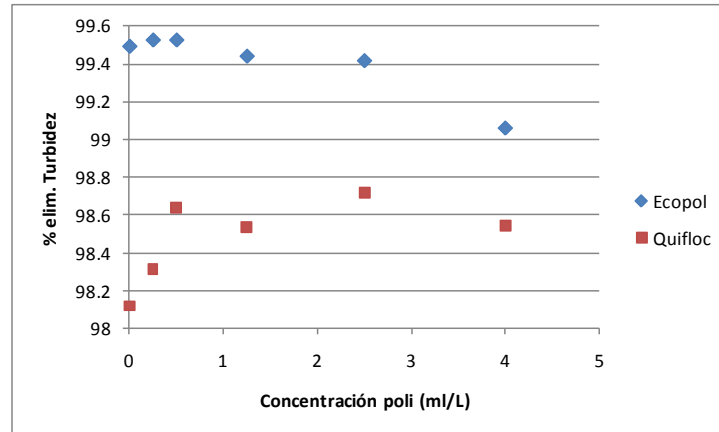


Gráfico 51. Porcentaje de turbidez eliminado según concentración y tipo de polielectrolito, con una dosis de Ecomix de 0.75 ml/L

En el caso de utilizar Ecomix como coagulante, sigue siendo el polielectrolito Ecopol el que mejores resultados consigue, pero cabe destacar que a dosis bajas de polielectrolito, el coagulante Ecomix es más eficaz que el coagulante FeCl_3 .

6.5. Comparativa entre las cuatro alternativas de tratamiento y decisión final

Por último, se exponen los resultados referentes al incremento de conductividad, volumen de fango generado, porcentaje de turbidez eliminada y coste final, para los cuatro tratamientos propuestos. Además se decide cuál de los tratamientos es el que obtiene mejores resultados al menor coste.

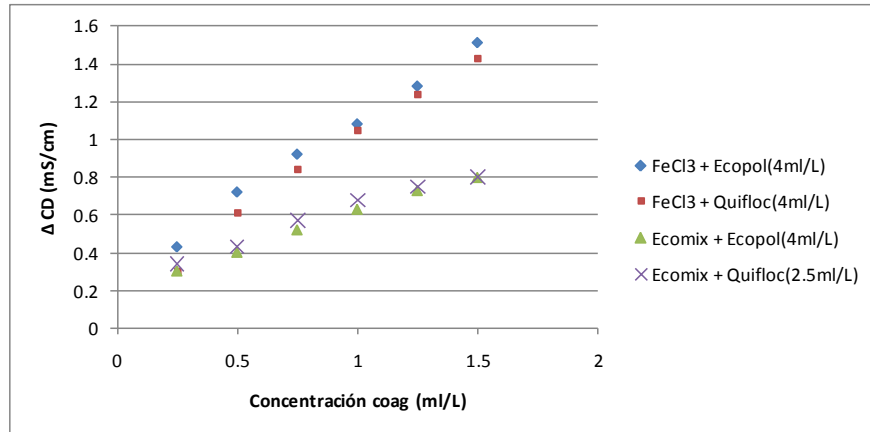


Gráfico 52. Incremento de conductividad respecto a la inicial dependiendo del tipo de tratamiento y la concentración de coagulante

Como se ha visto hasta ahora, a medida que se aumenta la concentración de coagulante aumenta también la conductividad de la mezcla. Además el coagulante FeCl₃ aporta más conductividad que el coagulante Ecomix, ya que se utiliza más volumen de sosa cáustica para neutralizar la muestra y posee más iones para aportar más carga a la muestra. La combinación Ecomix + Ecopol es la que menos conductividad aporta al sistema.

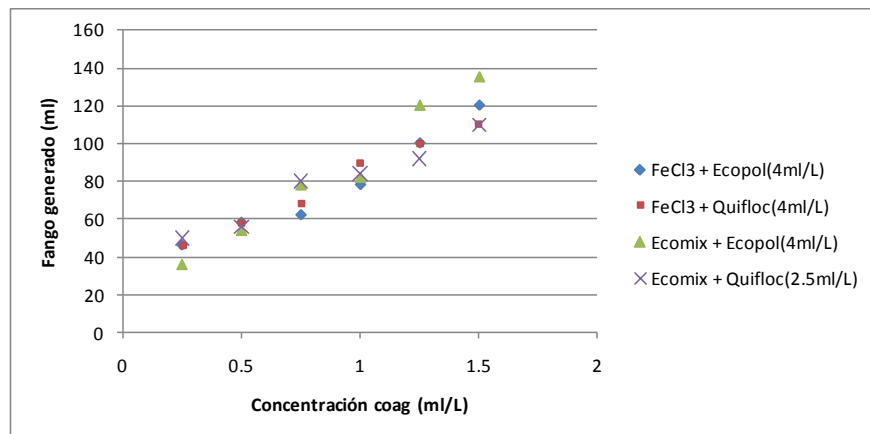


Gráfico 53. Volumen de fango generado según el tipo de tratamiento y concentración de coagulante

En cuanto a la generación de fango, los resultados son bastante semejantes entre las cuatro alternativas de tratamiento. A pequeñas dosis coagulante, es la alternativa Ecomix + Ecopol la que menos volumen de fango genera, siendo contrariamente la que mayor

volumen de fango genera cuando la dosis de coagulante es muy elevada. Claramente, la tendencia es generar mayores volúmenes de fango cuando se incrementa la dosis de coagulante.

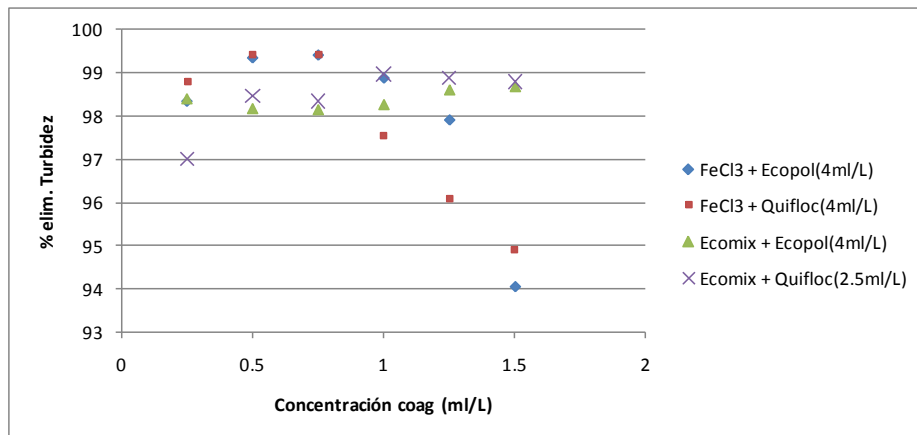


Gráfico 54. Porcentaje de eliminación de turbidez según el tipo de tratamiento y concentración de coagulante

Los porcentajes de turbidez eliminada son, por lo general, muy buenos a pequeñas dosis de coagulante, pues las cuatro alternativas de tratamiento consiguen eliminar más del 80% de la turbidez inicial. Por ejemplo, la combinación Ecomix + Ecopol consigue eliminar más del 98% de la turbidez inicial a cualquier dosis de coagulante aplicada. Por otro lado, la combinación FeCl₃ + Quifloc es la que mejor porcentaje de eliminación obtiene a bajas dosis de coagulante; sin embargo, a partir de 0,75 ml/L de coagulante el porcentaje de eliminación experimenta un descenso importante si se aumenta la dosis de éste. La misma situación de reducción del porcentaje de eliminación de turbidez experimenta la combinación de FeCl₃ + Ecopol, concluyéndose que el coagulante FeCl₃ posee mayor capacidad de saturar la muestra, cambiar las cargas y resuspender los coloides. Los tratamientos que utilizan Ecomix como coagulante no experimentan esta bajada del porcentaje de turbidez eliminada a medida que se incrementa la dosis de coagulante.

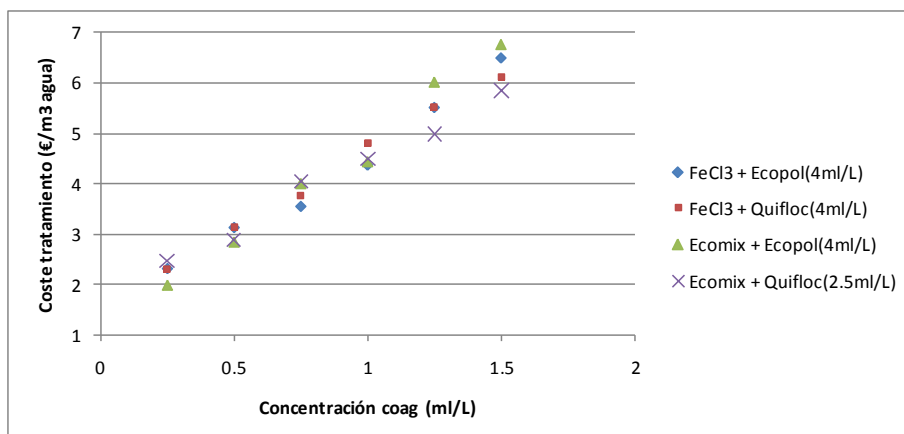


Gráfico 55. Coste final según el tipo de tratamiento y concentración de coagulante aplicada.

En todos los casos, a medida que se aumenta la dosis de coagulante, aumenta a su vez el coste total del tratamiento. A dosis de coagulante menores de 0,75 ml/L es la alternativa Ecomix + Ecopol la que menor coste tiene.

Para conseguir una decisión clara de cual de los cuatro tratamientos es el óptimo en cuanto a su coste, generación de fangos, turbidez eliminada e incremento de conductividad, se han valorado los resultados en base a las dosis óptimas de cada combinación:

Tratamiento	Dosis óptima (mL/L)	%elim.turbidez	Δ CE (mS/cm)	mL fango/L agua	pH final	Coste(€)/m3 agua	Coste(€)/año
FeCl3	0.25	98.33	0.43	76.67	6.53	2.32	78539.57
Ecopol	4						
FeCl3	0.25	98.80	0.30	76.67	6.60	2.31	78128.48
Quifloc	4						
Ecomix	0.25	98.41	0.30	60	6.51	1.98	66864.40
Ecopol	4						
Ecomix	0.5	98.47	0.43	93.33	6.48	2.89	97764.47
Quifloc	2.5						

Tabla 9. Comparativa de los resultados para cada alternativa de tratamiento

Como se observa en la tabla 9, **la combinación Ecomix + Ecopol es la óptima** ya que, el coste por m³ de agua tratada es el menor de todos (1,98 €/m³ de agua tratada), la eliminación de turbidez supera el límite del 98% y el incremento de conductividad y

generación de fango obtienen el menor valor. Este resultado se consigue neutralizando la muestra a 6.51 de pH una vez añadido el coagulante.

Considerando que se depuran anualmente 33.806,78 m³ de agua, el coste del tratamiento propuesto en un año sería de 66.864,40 €. Además, se generarían anualmente 2.028,41 m³ de fango, lo que equivaldría a 53.549,94 €, es decir, el 80.08% del coste total del tratamiento.

7. DISEÑO DE LA INSTALACIÓN INDUSTRIAL

Con el ensayo “jar-test” se trata de reproducir las condiciones en las cuales se desarrollan los procesos de floculación y sedimentación en la planta de tratamiento. Sin embargo, dado el pequeño volumen que tienen los vasos de precipitado, en comparación con el gran volumen de los tanques de floculación reales, el “jar-test” constituye una reproducción parcial del proceso.

Las razones para esto son de orden físico y químico, y, entre otras, son las siguientes:

- En los reactores existe un flujo continuo; en cambio, en los vasos de precipitados no hay flujo. Esto hace que en los primeros la masa de agua sufra un tratamiento desigual, debido a que parte de ella queda retenida durante largo tiempo, mientras que otra parte pasa casi de inmediato. En cambio, en el ensayo “jar-test”, el agua queda retenida durante todo el tiempo que dura el ensayo.
- La escala de los vasos de precipitados no guarda relación con la escala del flóculo, por cuanto este se produce a escala natural y, en cambio, los vasos son cientos de veces más pequeños que los floculadores. Por tanto, la proporción entre la escala de la turbulencia que se produce en uno y otro caso y el tamaño del flóculo es diferente, lo que afecta la velocidad de aglutinamiento de las partículas.
- La dosificación de los coagulantes y la agitación de la masa de agua pueden ser mucho mejor controladas en el ensayo “jar-test” que en la planta de tratamiento.

El diseño que se propone a continuación consiste en la preparación del polielectrolito con su tanque inclusive, la preparación del coagulante, la cámara de floculación y el decantador.

7.1. Preparación del polielectrolito

Para la preparación del polielectrolito y el diseño del tanque de dilución se deben conocer los siguientes datos de partida:

- Caudal de agua residual a tratar = $132,56 \text{ m}^3/\text{d}$
- Tiempo de mezclado en el tanque (θ) = 30 minutos

Se considera polielectrolito a la mezcla Ecopol más agua, y se considera Ecopol al reactivo puro.

La disolución de polielectrolito tiene las siguientes características:

- $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$
- $\mu = 0,015 \text{ N s/m}^2$
- Concentración disolución de polielectrolito resultante: 0,2% en volumen, es decir, 0,2 ml de Ecopol en 98 ml de agua.
- Dosis polielectrolito (Ecopol 0,2% + agua) empleada en el tratamiento: $4 \text{ ml/L} = 4000 \text{ ml/m}^3$

Se debe preparar en el tanque una disolución de polielectrolito al 0,2% en volumen:

Con 0,2 ml Ecopol en 98 ml de agua se obtendrán 100 ml de polielectrolito.

Si hay 0,2 ml de Ecopol en los 100 ml de polielectrolito, se deberá aplicar 2 L de Ecopol por cada m^3 de polielectrolito que se prepare.

Para conocer el **caudal de polielectrolito requerido para el tratamiento** se tiene en cuenta la dosis óptima de polielectrolito obtenida en el trabajo:

$$\text{Dosis polielectrolito} = 4 \text{ ml poli / L de agua residual tratada} = 4000 \text{ ml poli/m}^3$$

$$132,56 \frac{\text{m}^3 \text{ agua residual}}{\text{dia}} \cdot 4000 \frac{\text{ml poli}}{\text{m}^3 \text{ agua residual}} \cdot \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ ml}} = 0,53024 \frac{\text{m}^3 \text{ poli}}{\text{dia}} = 530,24 \frac{\text{L poli}}{\text{dia}}$$

Conociendo ya el volumen necesario de polielectrolito diario al 0,2% para el tratamiento, se procede ahora a calcular el **volumen diario necesario de agua y del reactivo Ecopol puro** para hacer la mezcla:

$$Q_{\text{ecopol}} = 0,53 \frac{\text{m}^3 \text{ poli}}{\text{dia}} \cdot 2 \frac{\text{L ecopol}}{\text{m}^3 \text{ poli}} = 1,06 \frac{\text{L ecopol}}{\text{dia}}$$

$$Q_{\text{agua}} = 530,24 \frac{\text{L poli}}{\text{dia}} - 1,06 \frac{\text{L ecopol}}{\text{dia}} = 529,18 \frac{\text{L agua}}{\text{dia}}$$

A continuación, se calcula el **volumen necesario de tanque de dilución del polielectrolito**:

$$V = \theta \cdot Q_{\text{poli}} = 30 \text{ min} \cdot 530,24 \frac{\text{l}}{\text{d}} \cdot \frac{1 \text{ d}}{24 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} = 11,0467 \text{ litros}$$

Se diseñará un tanque de mezcla de geometría cilíndrica.

El diámetro del depósito es igual a la altura útil:

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot \phi^2 \cdot h = \frac{\pi}{4} \cdot \phi^3;$$

$$\phi = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 0,01105}{3,1416}} = 0,241m$$

$$\phi = h_{\text{útil}} = 0,241m$$

El diámetro del agitador ha de ser igual o mayor que 1/3 del diámetro del depósito. Además, el tanque de mezcla dispondrá de dos deflectores cuyo ancho será la décima parte del diámetro del tanque:

Ancho de los dos deflectores = 2,41 cm

$$D_{\text{paleta}} \geq \frac{1}{3} D_{\text{depósito}}$$

$$D_{\text{paleta}} \geq 0,0803m$$

$$D_{\text{paleta}} \leq \phi - \frac{2 \cdot \phi}{10}$$

$$D_{\text{paleta}} \leq 0,1928m$$

Por tanto, el diámetro de la paleta ha de estar entre [80,3 – 192,8] mm.

Según los resultados obtenidos, se aconseja utilizar un agitador de la marca Milton. Se elige el agitador tipo VDA 1210S. A continuación se muestra sus especificaciones:

ESPECIFICACIONES

Tipos	Potencia motor (kW)	Velocidad de giro (rpm)	Longitud máxima (mm) H	Diametro Hélice (mm) D	Caudal Hélice (m³/h)	Peso (Kg)	Fuerza Axial (DaN)	Par (DaNm)
1210S	0.25	1500	1000	80	52	10	10	0.2
2210S	0.25	1500	1000	128	104	10	10	0.2
2110S	0.25	750	1000	128	52	12	12	0.3
2520S	0.75	1500	1250	128	104	14	14	0.5
4310S	0.37	750	1000	160	101	19	19	0.5
4630S	1.5	1500	1500	160	203	20	38	1

La altura mínima del líquido por encima del móvil tiene que ser de 300mm.
Es necesario respetar una distancia de 150 mm entre la brida y el nivel del líquido.

Figura 17. Especificaciones del agitador del polielectrolito.

A continuación, se ha de comprobar el **régimen de agitación y la potencia requerida**:

Modelo agitador 1210S:

- Diámetro pala (D) = 0,08 m
- Velocidad (rpm) = 1500 rpm
- Potencia (W) = 250 W
- Constante K para hélice de 3 palas en régimen turbulento = 0,32

Se comprueba que el régimen sea turbulento para conseguir una buena mezcla:

$$Re = \frac{D^2 \cdot n \cdot \rho}{\mu} = \frac{(0,08)^2 \cdot \frac{1500}{60} \cdot 1000}{0,015} = 10.666 \geq 10^4 \quad \text{Régimen turbulento.}$$

Se comprueba que la potencia requerida sea menor a la potencia proporcionada por el agitador:

$$P = K \cdot \rho \cdot n^3 \cdot D^5 = 0,32 \cdot 1000 \cdot \left(\frac{1500}{60}\right)^3 \cdot (0,08)^5 = 16,38W \leq 250W$$

Como se aprecia, se cumplen ambas condiciones.

7.2. Preparación del coagulante

El coagulante Ecomix se dosifica directamente, sin diluirlo previamente.

La dosis de Ecomix para el tratamiento es la siguiente: 0,25 ml/L.

El **caudal de coagulante requerido al día** para el tratamiento es el siguiente:

$$132,56 \frac{m^3 \text{ agua residual}}{\text{dia}} \cdot 250 \frac{ml \text{ ecomix}}{m^3 \text{ agua residual}} \cdot \frac{10^{-6} m^3}{1ml} = 0,03314 \frac{m^3 \text{ ecomix}}{\text{dia}} = 33,14 \frac{Lecomix}{\text{dia}}$$

Para el caso del neutralizante, se instalará un pH-metro automático conectado a una bomba de sosa cáustica. Como el pH de tratamiento es 6,51, cuando el pH-metro registre valores por debajo de este valor, inyectará sosa hasta alcanzar el pH óptimo de tratamiento.

7.3. Cámara de floculación

Para llevar a cabo este diseño, los datos de partida son los siguientes:

- Caudal de agua residual a tratar = 132,56 m³/d
- Tiempo de retención hidráulico (θ_h) = 15 minutos
- Velocidad de las paletas = 25 rpm = 0,417 rps

Primero se deberá calcular el gradiente de velocidad medio (G), tomando como base los datos del ensayo. El gradiente de velocidad del medio, se mantiene constante en el cambio de escala, por tanto, G será el que mantendremos en el floculador real, y a partir del cual se calcularán tanto la potencia requerida como el área de floculador requerida.

Para calcular G, se deberá obtener previamente **la potencia del ensayo**. Para ello, se deberá conocer a su vez, la velocidad relativa paleta-agua y el área de las paletas.

$$P = \frac{C_D \cdot A \cdot \rho \cdot v^3}{2} = \frac{1,8 \cdot 0,0015 \cdot 1020 \cdot 0,079^3}{2} = 6,79 \cdot 10^{-4} W$$

Donde,

C_D : Coeficiente de arrastre del impulsor moviéndose perpendicular al fluido (1,8)

A: Área del impulsor ($A = \text{largo} \cdot \text{ancho} \cdot \text{número paletas} = 0,075 \cdot 0,020 \cdot 1 = 0,0015 \text{ m}^2$)

ρ : densidad del fluido (1020 kg/m^3)

v : velocidad relativa del impulsor en el fluido ($v = 0,8 \cdot v_{\text{extremo de la paleta}}$, m/s)

$$v = 0,8 \cdot \left(2\pi \cdot r \cdot v_{\text{giro agitador}} \right) = 0,8 \cdot 2\pi \cdot \left(\frac{0,075}{2} \right) \cdot \left(\frac{25}{60} \right) = 0,079 \text{ m/s}$$

A continuación, se determina el **gradiente de velocidad medio (G)**, valor constante en el laboratorio y en planta.

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu \cdot V}} = \sqrt{\frac{6,79 \cdot 10^{-4}}{1,07 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 \cdot 10^{-3}}} = 32,52 \text{ s}^{-1}$$

Donde,

P = Potencia requerida (W)

μ = viscosidad ($1,07 \cdot 10^{-3} \frac{N \cdot s}{m^2}$)

V = Volumen de muestra en el ensayo ($0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$)

El **volumen de la cámara del floculador** se obtiene aplicando la siguiente fórmula:

$$V = \theta_h \cdot Q = 15 \text{ min} \cdot 132,56 \frac{\text{m}^3}{\text{dia}} \cdot \frac{1 \text{ dia}}{24 \text{ horas}} \cdot \frac{1 \text{ hora}}{60 \text{ min}} = 1,38 \text{ m}^3$$

Suponiendo una geometría cuadrada para la cámara, se tiene que mantener una relación calado (H) / lado (L) entre [0,6 – 1]. Se toma el valor de 1 y se calcula el valor del **ancho, largo y calado** de la cámara, cuyo valor será el mismo.

$$V = L^3$$

$$L = \sqrt[3]{1,38} = 1,113m$$

De la fórmula del gradiente de velocidad se obtiene la **potencia real necesaria en el floculador** de volumen 1,38 m³:

$$P = G^2 \cdot \mu \cdot V_{floculador} = (32,52)^2 \cdot 1,07 \cdot 10^{-3} \cdot 1,38 = 1,5616W$$

Ahora ya se sabe que la potencia del floculador que se seleccione de cualquier catálogo ha de ser mayor que la potencia requerida, con el fin de asegurarse de que se podrá proporcionar en todo momento potencia suficiente.

Se elige un agitador-floculador tipo FRF de la marca Milton:

ESPECIFICACIONES

Tipos	Potencia motor (kW)	Velocidad de giro (rpm)	Altura Máxima (mm) H	Diametro Hélice (mm) D	Caudal Hélice (m ³ /h)	Peso (Kg)	Fuerza Axial (DaN)	Par (DaNm)
0041S	0.37	70.3	1000	400	217	24	2	5
0051S	0.37	56.3	1200	500	340	26	3	6.3
0061S	0.37	49.3	1400	600	515	27	4	7.2
0081S	0.37	35.2	1800	800	870	42	6	10
0101S	0.37	28.7	1500	1000	1386	49	10	12.3
0102S	0.37	28.7	2200	1000	1386	54	10	12.3
0121S	0.37	23.7	1700	1200	1976	58	14	14.9
0122S	0.37	23.7	2600	1200	1976	62	14	14.9
0141S	0.37	19.2	1800	1400	2543	61	17	18.4
0142S	0.37	19.2	3000	1400	2543	69	17	18.4
0162S	0.37	16.7	3400	1600	3308	77	22	21.2
0203S	0.37	14.9	4200	2000	5739	141	43	23.7
0252S	0.55	11	3300	2500	8269	211	57	47.8
0302S	0.75	9.8	4500	3000	12723	316	93	73.1
0362S	1.1	8	7200	3600	18076	662	131	131.3

Figura 18. Especificaciones de los agitadores-floculadores FRF

Para cada maquinaria existente en el mercado se conocen los valores de la potencia, área del impulsor, el diámetro del mismo y las r.p.m. En este caso se elige el tipo de impulsor 0041S debido a que suministra potencia suficiente y cumple de la siguiente condición:

$$\frac{\phi}{L_{floc}} \leq 0,5; \quad \frac{0,4}{1,113} = 0,36 \leq 0,5$$

Se calcula el área requerida para que la floculación sea la adecuada utilizando la potencia real necesaria obtenida en el paso anterior; si este valor calculado es inferior al área del impulsor elegido, la maquinaria es adecuada.

Para el cálculo del **área requerida** se debe tomar en cuenta los siguientes datos:

- Potencia necesaria (W) = 1,5616 W
- Coeficiente de arrastre para floculador tipo hélice (C_D) = 0,62
- Velocidad relativa del impulsor ($v = 0,8 \cdot 2\pi \cdot r_{paletas} \cdot n$) = $0,8 \cdot 2\pi \cdot (0,4/2) \cdot (70,3/60) = 1,178$ m/s.
- Diámetro del impulsor (ϕ) = 400 mm

$$A_{requerida} = \frac{2 \cdot P_{necesaria}}{C_D \cdot \rho \cdot v^3} = \frac{2 \cdot 1,5616}{0,62 \cdot 1020 \cdot (1,178)^3} = 0,00302 \text{ m}^2$$

A continuación se demuestra que el área del impulsor sea mayor al área requerida:

- Diámetro hélice: 400 mm

$$A_{impulsor} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (0,4)^2 = 0,0628 \text{ m}^2 \qquad A_{requerida} = 0,003 \text{ m}^2$$

Eligiéndose el tipo 0041S, se proporcionaría mucha más potencia de la requerida y el área del impulsor sería mayor al área requerida, por lo tanto, se cumplirían las condiciones.

7.4. Decantador

El tiempo de retención hidráulico (θ), el cual coincide con el tiempo de sedimentación del ensayo (15 minutos), ha de ser corregido por un factor de corrección de 1,75 ya que la situación ideal que se obtiene en laboratorio no es la misma que en el decantador real.

$$\theta_{real} = 1,75 \cdot \theta = 26,25 \text{ min}$$

Por tanto, el **volumen del decantador** será el siguiente:

$$V = Q \cdot \theta_{real} = 26,25 \text{ min} \cdot 132,56 \frac{m^3}{d} \cdot \frac{1d}{24h} \cdot \frac{1h}{60 \text{ min}} = 2,416 m^3$$

Supongo una altura de decantador (h) de 1,4 m; por lo que la superficie (S) de éste será la siguiente:

$$S = V/h = 2,416 / 1,4 = 1,726 \text{ m}^2$$

Se va a diseñar un **decantador cilíndrico**:

Se obtiene el diámetro de la fórmula de la superficie de un cilindro:

$$S = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 = 1,726 \text{ m}^2; \quad d = 1,482 \text{ m}$$

Se demuestra ahora que se cumplan los valores típicos de diámetro entre altura para los valores obtenidos:

Valores típicos D/H \rightarrow [1 – 6,67]; $1,482 / 1,4 = 1,059$ Se cumple la condición.

A continuación, se comprueba la carga sobre vertedero del decantador:

$$C_{sv} = \frac{132,56 \frac{m^3}{d} \cdot \frac{1d}{24h}}{\pi \cdot 1,482} = 1,186 \frac{m^3}{m \cdot h} \leq 10 \frac{m^3}{m \cdot h}$$

8. CONCLUSIONES

En base a los resultados expuestos se ha llegado a una serie de conclusiones que se plasman a continuación:

- En la floculación, se consigue, gracias al polielectrolito, un flóculo de mayor tamaño y densidad, aumentando por tanto su velocidad de sedimentación.
- A medida que aumenta la cantidad de coagulante dosificada, la conductividad también se ve incrementada. Esto se debe al aporte extra de cationes y aniones que aumentan la carga eléctrica de la disolución. La sosa cáustica utilizada para neutralizar la mezcla también interviene en el aporte extra de conductividad.
- Cuanto mayor es la cantidad de coagulante dosificado, mayor cantidad de fango se genera debido a que se produce un mayor número de flóculos y de pequeño tamaño, siendo más dificultosa la sedimentación y dejando una capa de fango con mayor espesor. Mientras que cuanto mayor es la concentración de polielectrolito, menor cantidad de fango se genera ya que se forman menor número de flóculos y de mayor tamaño capaces de sedimentar rápidamente y de forma muy homogénea.
- A partir de una concentración de coagulante, el resultado en cuanto a eliminación de turbidez, no mejora o incluso empeora ya que si existe sobredosificación, es posible que se produzca un cambio de carga de la partícula, vuelvan a tomar relevancia las fuerzas repulsivas y no se formen tantos flóculos. Los centros activos de los coloides también se pueden saturar con la sobredosificación y dejar de formarse flóculos.
- El intervalo de pH óptimo de tratamiento para el cloruro férrico está entre 6 y 7, y para el Ecomix entre 7 y 9.
- El cloruro férrico aporta mayor conductividad al agua que el Ecomix, además, también genera una mayor disminución de pH al ser aplicado, teniendo que dosificar más sosa para el ajuste. Por otro lado, el cloruro férrico obtiene un mejor porcentaje de eliminación de turbidez que el Ecomix. Además, a pequeñas dosis, el cloruro férrico genera más fango pero a dosis elevadas, es el Ecomix el que más fango genera.
- En la elección de dosis óptima de polielectrolito, la conductividad no interfiere ya que el polielectrolito no aporta un cambio de conductividad significativo pero sí que disminuye ligeramente el pH.
- En la valoración económica para la elección de la dosis óptima de polielectrolito, el coste de la gestión del fango tiene mayor relevancia que el volumen de reactivo polielectrolito empleado.

- El polielectrolito Ecopol elimina un mayor porcentaje de turbidez que el polielectrolito Quifloc independientemente del coagulante que se aplique.
- La mejor alternativa de las cuatro opciones es coagulante Ecomix con polielectrolito Ecopol ya que consigue un buen porcentaje de eliminación de turbidez al menor coste, pero además genera el menor volumen de fango y aporta muy poca conductividad al sistema . Es decir, para el tratamiento propuesto se dosificaría 0,25 ml/L de Ecomix y 4 ml/L de Ecopol con un ajuste de pH hasta conseguir el valor de 6,51. Así, se conseguiría eliminar el 98,41 % de la turbidez inicial y se generarían 7,95 m³ diarios de fango. Finalmente, el coste sería de 1,98 € por m³ de agua tratada.
- La instalación industrial para el tratamiento propuesto se compondría de:

Un tanque de dilución de polielectrolito de geometría cilíndrica con un volumen de 11,05 L. El diámetro del tanque es el mismo que la altura, siendo de 0,241 m. Para conseguir una mezcla óptima, se opta por un agitador tipo VDA 1210S de la marca Milton, con un diámetro de la hélice de 80 mm y capaz de suministrar la potencia requerida de 16,38 W.

Una cámara de floculación de geometría cuadrada con un volumen de 1,38 m³ y 1,113m de lado. El agitador-floculador elegido es de tipo FRF 0041S de la marca Milton, de diámetro 400 mm, con un área mayor al área requerida y capaz de suministrar la potencia necesaria.

Un decantador cilíndrico de 2,416 m³ de volumen con una altura de 1,4 m y un diámetro de 1,482 m.

9. BIBLIOGRAFÍA

A continuación se cita la bibliografía empleada para el desarrollo del presente trabajo:

- “Manual de tratamiento, reciclado, aprovechamiento y gestión de las aguas residuales de las industrias agroalimentarias”. Mariano Seoáñez Calvo. Dr. Ingeniero de Montes. 2003.
- “Disposiciones legales medio ambiente industrial”. 1a ed. 31 marzo 1993-. Barcelona : Institut Català de Tecnologia, [1993]-
- “Tratamiento físico – químico en una EDAR”. Revista Ambientum. Edición abril 2004 – Aguas.
Recurso disponible:
http://www.ambientum.com/revista/2004_04/TRAT_EDAR_imprimir.htm. [Fecha de consulta: 16 de noviembre del 2011].
- “Tratamiento físico – químico de aguas residuales”. Ing. Oscar Ruiz Carmona; Servi Aqua Movil, S.A. ; Mexico D.F.
Recurso disponible: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/tratagua/mexicona/R-0196.pdf>. [Fecha de consulta: 16 de noviembre del 2011].
- “Tratamientos físicos y químicos de aguas residuales”. José Ferrer Polo; Aurora Seco Torrecillas. Edit. UPV, 2007. Depto. Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente. Universidad Politécnica de Valencia.
- “Jar Testing Procedures” Dave Christophersen, CWT. Recurso disponible:
<http://www.crownsolutions.com/crownsolutions/ressources/documents/2/21945,Water-pp369-377.pdf>. [Fecha de consulta: 21 de noviembre del 2011]
- “Jar-test en el tratamiento de aguas: una valiosa herramienta” Rafael Marín Galvín. Empresa Municipal de Aguas de Córdoba S.A. 1998. Recurso disponible:
<http://webcd.usal.es/Web/ETAP/unidades/document.alu/jartest/jartest.htm> [Fecha de consulta: 23 de noviembre del 2011]
- Apuntes asignatura: Tratamiento de residuos. Curso 2008-2009. Profesores: Carmen Gabaldón y Alberto Bouzas. Licenciatura de Ciencias Ambientales. Universitat de València.

Páginas web:

- http://es.wikibooks.org/wiki/Ingenier%C3%ADa_de_aguas_residuales/Tratamiento_f%C3%ADsicoqu%C3%ADmico#7. ENSAYO DE LABORATORIO. M.C3.8

- [9TODO .E2.80.9CJAR - TEST.E2.80.9D](#). [Fecha de consulta: 16 noviembre del 2011].
- <http://www.cec.uchile.cl/~cabierta/revista/15/educacion/edu4/> [Fecha de consulta: 21 noviembre del 2011].
 - http://www.cdaguas.com.ar/pdf/aguas/14_Ensayo_de_coagulacion.pdf [Fecha de consulta: 21 noviembre del 2011].
 - <http://www.heidolph.es>. [Fecha de consulta: 12 de junio del 2012].
 - <http://www.miltonroymixing.com>. [Fecha de consulta: 12 de junio del 2012].

