



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL – AGUA

“REMOCIÓN DE ACEITE EN AGUAS RESIDUALES DE REFINACIÓN DEL
PETRÓLEO MEDIANTE ADICIÓN DE REACTIVOS QUÍMICOS Y SEPARACIÓN
POR MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JESSICA YAZMÍN MONTER GUZMÁN

TUTOR PRINCIPAL
PETIA MIJAYLOVA NACHEVA, INST. MEXICANO DE TEC. DEL AGUA
COMITÉ TUTOR
MARÍA TERESA ORTA LEDESMA, INSTITUTO DE INGENIERÍA
BLANCA ELENA JIMÉNEZ CISNEROS, INSTITUTO DE INGENIERÍA
GERGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA
EDUARDO VEGA GONZÁLEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. FEBRERO 2013

Jurado Asignado:

Presidente: Dra. Orta Ledesma María Teresa

Secretario: Dra. Jiménez Cisneros Blanca Elena

Vocal: Dra. Mijaylova Nacheva Petia

1er. Suplente: Dra. Fernández Villagómez Georgina

2do. Suplente: Dr. Vega González Eduardo

Lugar donde se realizó la tesis:

Campus Morelos de la Facultad de Ingeniería, Laboratorio de la Planta Piloto del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Jiutepec, Morelos.

Tutor de Tesis:

Dra. Petia Mijaylova Nacheva

FIRMA



“Agradecimientos”

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme sus puertas y permitirme realizar un sueño profesional, por hacerme un ser responsable, comprometido, perspicaz y humilde, por ser más que una universidad una casa de conocimiento, respeto, cariño, sabiduría y amor, te llevaré siempre en mi corazón con orgullo y honores.

Al Posgrado UNAM-IMTA por brindarme su enseñanza, respeto y dedicación y llenarme de personas valiosas en mi vida que ocupan un lugar especial en mi vida, por cada momento histórico que siempre recordare.

A mi tutora la Dra. Petia Mijaylova Nacheva por su dedicación, empeño, orientación y compromiso para alcanzar mis metas, por su apoyo, amabilidad y entrega en cada momento.

A mis profesores por su dedicación, entusiasmo, conocimiento, por compartir sus experiencias de vida, por su comprensión, por su apoyo, respeto y paciencia, por ser más que maestros; amigos inolvidables.

A mi futuro esposo por su apoyo incondicional en cada momento, por su amistad, por ser la pareja ideal y ser la media naranja de nuestras vidas.

A la vida por dejarme alcanzar mis sueños, por enseñarme de ella cada día, por dejarme ser parte de ella y disfrutar día con día, por guiarme a ser mejor y amarla con intensidad cada día.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.



“Dedicatorias”

A mis padres por su esfuerzo y dedicación que me brindaron día con día a lo largo de mi preparación vocacional, personal y espiritual, por su apoyo incondicional en momentos difíciles, por brindarme una sonrisa y un abrazo lleno de fuerza para seguir adelante, por su paciencia y por todo su amor, pero sobre todo por darme la vida y por hacer de mi un ser maravilloso.

A mi hermano por su amor, su entrega, su comprensión, por aquellos momentos de felicidad en los malos ratos, por siempre estar a mi lado y hacerme recordar lo que es ser niño, por todo su entusiasmo pero sobre todo por ser una parte importante en mi vida y en mi corazón.

Al amor de mi vida por su amor, dedicación, apoyo y entusiasmo de seguir adelante, por su fortaleza y su entrega en todo momento y por ocupar un lugar muy especial en mi vida y en mi corazón.

A mis seres queridos por sus consejos llenos de sabiduría, fe y esperanza, por sus palabras de aliento, por su optimismo y perseverancia, por las lecciones de vida, pero sobre todo por su confianza.

A mis amigos por su apoyo, honestidad y confianza, por brindarme un buen consejo, por aquellos días inolvidables, por ser parte de nuestras vidas.



Índice General

1.	INTRODUCCIÓN.....	9
2.	JUSTIFICACIÓN.....	10
3.	OBJETIVOS.....	11
3.1.	Objetivo General.....	11
3.2.	Objetivos Particulares.....	11
3.3.	Alcances y Limitaciones:.....	11
4.	ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO.....	12
4.1.	Procesos de refinación y generación de efluentes aceitosos.....	12
4.2.	Uso del agua en los procesos de refinación.....	14
4.3.	Generación de aguas residuales.....	16
4.4.	Aceites.....	18
4.5.	Tratamientos aplicados a aguas residuales aceitosas.....	21
4.5.1.	Tratamientos físicos.....	21
4.5.2.	Tratamientos físico-químicos.....	22
4.6.	Filtración con membranas.....	24
4.6.1.	Propiedades de las Membranas.....	25
4.6.2.	Tipos de Membranas.....	26
4.6.3.	Configuración de membranas.....	29
4.6.4.	Formas de operar.....	31
4.6.5.	Factores que reducen los beneficios de las membranas.....	32
4.6.6.	Tecnologías de tratamiento de aguas residuales industriales y de proceso con membranas.....	35
4.6.7.	Microfiltración (MF).....	37
4.6.8.	Ultrafiltración (UF).....	39
4.6.9.	Aplicación de la ultrafiltración para remoción de aceites.....	42
4.7.	Diseño Experimental.....	43
5.	METODOLOGÍA.....	45
5.1.	Instalaciones experimentales.....	45
5.1.1.	Ultrafiltración y microfiltración con membrana externa.....	45
5.1.2.	Ultrafiltración con membrana sumergida.....	46
5.1.3.	Floculación y DAF.....	47
5.2.	Procedimiento y diseño experimental.....	48
5.2.1.	Floculación y DAF.....	48
5.2.2.	Separación de aceite por medio de membranas.....	49
5.3.	Procesamiento estadístico.....	53
6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	54
6.1.	Floculación -DAF.....	54
6.1.1.	Análisis estadístico Floculación-DAF.....	58
6.2.	Resultados de las pruebas en el módulo con membrana externa.....	75
6.2.1.	Pruebas de ultrafiltración.....	75
6.2.2.	Pruebas de microfiltración.....	78
6.2.3.	Pruebas de ultrafiltración con membrana sumergible.....	80
6.3.	Estudio de costo beneficio de la tecnología de membranas.....	84
7.	CONCLUSIONES.....	85



8. BIBLIOGRAFIA.....87

Índice de Tablas

Tabla 4. 1 Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad.	13
Tabla 4. 2 Distribución porcentual del agua según su uso.	16
Tabla 4. 3 Generación de aguas residuales aceitosas en algunas refinерías.	17
Tabla 4. 4 Características físicas y químicas de algunos aceites cíclicos ligeros.	19
Tabla 4. 5 Composición química de las grasas y aceites en porcentajes.	20
Tabla 4. 6 Agentes emulsificantes.....	24
Tabla 4. 7 Características de la configuración de membranas.	31
Tabla 4. 8 Parámetros referentes a algunos procesos.	34
Tabla 4. 9 Tecnologías más utilizadas tomando en cuenta la fuerza impulsora.....	36
Tabla 4. 10 Características de las operaciones que utilizan membranas microporosas.	37
Tabla 4. 11 Volúmenes de filtrado por m ² de membrana.	38
Tabla 4. 12 Distribución media porcentual de los costos de capital y de operación de un proceso UF.	41
Tabla 5. 1 Características de las membranas.	45
Tabla 5. 2 Pruebas de tratabilidad floculación-DAF.	48
Tabla 5. 3 Ordenamiento aleatorizado de las pruebas DAF.....	49
Tabla 5. 4 Pruebas de tratabilidad módulo externo.	50
Tabla 5. 5 Variación de presión en las pruebas para determinar las presiones críticas y subcríticas para efluente-floculación-DAF.....	52
Tabla 5. 6 Variación de presión pruebas críticas y subcríticas para efluente del separador API-4.	53
Tabla 6. 1 Parámetros iniciales del agua del a tratar.....	54
Tabla 6. 2 Parámetros de respuesta con un TRH en la celda de flotación de 15 min.	55
Tabla 6. 3 Parámetros de respuesta con un TRH en la celda de flotación de 20 min.	56
Tabla 6. 4 Parámetros de respuesta con un TRH en la celda de flotación de 25 min.	57
Tabla 6. 5 Mejores condiciones de operación del sistema floculación-DAF.....	57
Tabla 6. 6 Regresión Superficial Mixta con el parámetro GyA (mg/L).....	60
Tabla 6. 7 Regresión Superficial Mixta con el parámetro % de remoción de GyA.	61
Tabla 6. 8 Regresión Superficial Mixta con el parámetro DQO (mg/L).	62
Tabla 6. 9 Regresión Superficial Mixta con el parámetro % de remoción de DQO.	64
Tabla 6. 10 Regresión Superficial Mixta con el parámetro SST (mg/L).....	65
Tabla 6. 11 Regresión Superficial Mixta con el parámetro % de remoción de SST.....	67
Tabla 6. 12 Regresión Superficial Mixta con el parámetro Turbiedad (UTN).....	69
Tabla 6. 13 Regresión Superficial Mixta con el parámetro % de remoción de Turbiedad.	71
Tabla 6. 14 Regresión Superficial Mixta con el parámetro Color (nm).	73
Tabla 6. 15 Regresión Superficial Mixta con el parámetro % de remoción de Color.	74
Tabla 6. 16 Parámetros de respuesta en el proceso de ultrafiltración.	75
Tabla 6. 17 Parámetros de respuesta en el proceso de ultrafiltración.	76
Tabla 6. 18 Parámetros de respuesta en el proceso de microfiltración.	79



Tabla 6. 19 Parámetros de respuesta en el proceso de microfiltración.	79
Tabla 6. 20 Parámetros de respuesta en el proceso de ultrafiltración con efluente Floculación-DAF.....	81
Tabla 6. 21 Parámetros de respuesta en el proceso de ultrafiltración con efluente de separadores API-4	83

Índice de Figuras

Figura 4.1 Esquema de integración de los efluentes de proceso a planta de tratamiento de efluentes. (www.imp.mx)	16
Figura 4. 2 Diagrama de flujo del proceso de la planta de tratamiento primario de efluentes aceitosos. (PEMEX-Refinación)	17
Figura 4. 3 La acción de un rompedor de emulsión catiónica al neutralizar las cargas superficiales sobre una gotita de aceite coloidal en un agua de desecho aceitosa. (N.Kemmer, 1989)	23
Figura 4. 4 Clasificación de las membranas: naturaleza y estructura. (Soto, 2008)	28
Figura 4. 5 Esquema de una membrana plegada. (Rodríguez, 2009)	29
Figura 4. 6 Módulos tipo placa-bastidor. (Rodríguez, 2009)	30
Figura 4. 7 Módulos de membranas enrolladas en espiral. (Rodríguez, 2009)	31
Figura 4. 8 Esquema de filtración en línea. (Rodríguez, 2009)	32
Figura 4. 9 Esquema de filtración tangencial. (Rodríguez, 2009)	32
Figura 4. 10 Creación de gradiente de concentración. (Rodríguez, 2009)	33
Figura 4. 11 Clasificación de las membranas dependiendo tamaño relativo del material a filtrar. (Hector, 2007)	36
Figura 5. 1 Modulo experimental con membrana externa.	46
Figura 5. 2 Módulo de membrana sumergible de ultrafiltración.	47
Figura 5. 3 Esquema del sistema experimental para el estudio del proceso floculación-DAF.	47
Figura 5. 4 Modulo experimental con membrana externa y flujo cruzado.	51
Figura 6. 1 Proceso de Floculación-DAF.....	54
Figura 6. 2 Porcentaje de remoción de los parámetros de respuesta en las pruebas de tratabilidad con un TRH de 15 min.....	55
Figura 6. 3 Porcentaje de Remoción de los parámetros de respuesta en las pruebas de tratabilidad con un TRH de 20 min.....	56
Figura 6. 4 Porcentaje de remoción de los parámetros de respuesta en las pruebas de tratabilidad con un TRH de 25 min.....	57
Figura 6. 5 Análisis de la variable GyA (mg/L) vs los factores TRH y Presión.	59
Figura 6. 6 Análisis de la variable GyA (mg/L) vs los factores Presión y Recirculación.	59
Figura 6. 7 Análisis del parámetro % de remoción de GyA vs los factores TRH y Recirculación.....	61
Figura 6. 8 Análisis de la variable DQO (mg/L) vs los factores TRH y Presión.	62
Figura 6. 9 Análisis del parámetro % de remoción de DQO vs los factores TRH y Presión.	63



Figura 6. 10 Análisis del parámetro % de remoción de DQO vs los factores TRH y Presión.	64
Figura 6. 11 Análisis de la variable SST (mg/L) vs los factores TRH y Presión.	65
Figura 6. 12 Análisis del parámetro % de remoción de SST vs los factores TRH y Recirculación.	66
Figura 6. 13 Análisis del parámetro % de remoción de SST vs los factores Presión y Recirculación.	67
Figura 6. 14 Análisis de la variable Turbiedad (UTN) vs los factores TRH y Presión.	68
Figura 6. 15 Análisis del parámetro % de remoción de Turbiedad vs los factores TRH y Presión.	70
Figura 6. 16 Análisis del parámetro % de remoción de Turbiedad vs los factores TRH y Recirculación.	70
Figura 6. 17 Análisis de la variable Color (nm) vs los factores TRH y Presión.	72
Figura 6. 18 Análisis de la variable Color (nm) vs los factores TRH y Recirculación.	72
Figura 6. 19 Análisis del parámetro %remoción de Color vs los factores TRH y Presión.	74
Figura 6. 20 Proceso de ultrafiltración con un módulo de membrana externa.	75
Figura 6. 21 Comparación del agua inicial (efluente del proceso de Floculación DAF) vs final (después del proceso de ultrafiltración).	76
Figura 6. 22 Porcentaje de remoción en el proceso de ultrafiltración con agua de Floculación-DAF.	76
Figura 6. 23 Colmatación de la membrana.	77
Figura 6. 24 Comparación del agua inicial (efluente de los separadores API-4) vs final (después del proceso de ultrafiltración).	77
Figura 6. 25 Porcentaje de remoción en el proceso de ultrafiltración con agua de los separadores API-4.	78
Figura 6. 26 de microfiltración con un módulo de membrana externa.	78
Figura 6. 27 Porcentaje de remoción en el proceso de microfiltración con agua de Floculación-DAF.	79
Figura 6. 28 Porcentaje de remoción en el proceso de microfiltración con agua de los separadores API-4.	80
Figura 6. 29 Proceso de ultrafiltración con módulo de membrana sumergible.	80
Figura 6. 30 Pruebas para determinar las presiones críticas y subcríticas con el efluente de Floculación-DAF.	81
Figura 6. 31 Porcentaje de remoción en el proceso de ultrafiltración con agua efluente Floculación-DAF a diferentes presiones.	82
Figura 6. 32 Pruebas para determinar las presiones críticas y subcríticas trabajando con el efluente de separadores API-4.	82
Figura 6. 33 Colmatación de la membrana sumergible.	83
Figura 6. 34 Porcentaje de remoción en el proceso de ultrafiltración con agua efluente de separadores API-4.	83



RESUMEN

El presente trabajo de tesis está basado en un contenido teórico-práctico, en el cual se muestran conceptos básicos para el entendimiento del proceso de filtración mediante membranas de ultrafiltración y su aplicación en la remoción de aceite en el agua residual aceitosa de refinación de petróleo. Así mismo se muestran conceptos fisicoquímicos para llevar a cabo un tratamiento previo al agua de refinación de manera que facilite la remoción de aceite, implementando la técnica de Flotación por Aire Disuelto (FAD). Por otra parte se presentan las metodologías a seguir para llevar a cabo la remoción de aceite en agua residual de refinación con membranas de microfiltración y membranas de ultrafiltración de cartucho y sumergibles con agua residual aceitosa con y sin tratamiento previo, el cual se llevó a cabo por medio del proceso de flotación por aire disuelto con previa desestabilización de la emulsión mediante un floculante catiónico (LARKFLOC 5100C), proporcionando la ventaja de reducir en un gran porcentaje el volumen de los lodos y de obtener altas remociones en GyA. A su vez se muestran los resultados obtenidos durante las pruebas, en los cuales se determina que las mejores remociones de GyA y DQO fueron con las membranas de micro y ultrafiltración con agua previamente tratada por medio del FAD obteniéndose un permeado entre los 11-15 mL/min de una muestra de 3L a una presión de 27.6 kPa a flujo directo. Para el proceso FAD el tiempo y la presión fueron los efectos principales para la obtención de las mejores condiciones de operación que fueron: 20 min de TRH y una presión de saturación de 195.8 kPa, teniendo un 30% de recirculación.

ABSTRACT

The thesis work present presents theoretical bases and experimental results which allow the understanding of ultrafiltration membranes and its application for the removal of oil in oily waste water from oil refinery, like wise shows physiochemical concepts and experimental findings to carry out pre-treatment water of oil refineries in order to facilitate the removal of oil implementing the dissolved air flotation (DAF) technique.

The used experimental methodologies are presented in order to carry out the removal of oil in waste water from refinery using membranes (microfiltration and ultrafiltration membranes, cartridge and submersible membranes), with and without pretreatment. The pretreatment was carried out using dissolved air flotation with prior destabilization of the emulsion using a cationic flocculent (LARKFLOC 5100C) providing the advantage of reducing the volume of sludge in a large percentage and obtaining higher removals of O&G. The results obtained during the tests showed that the best O&G and COD removals were obtained applying DAF pretreatment and using then micro and ultrafiltration



“Remoción de aceite en aguas residuales de refinación del petróleo mediante adición de reactivos químicos y separación por membranas de ultrafiltración”



membranes with a direct flow, at a pressure of 27.6 kPa obtaining a permeate between 11 - 15 mL/min from a sample of 3 L. The time and pressure had the main effects for the obtaining of the best operating condition in the DAF system. The best results were obtained with HRT of 20 min, saturation pressure of 195.8 kPa and 30% of air recirculation.



1. INTRODUCCIÓN.

La contaminación por petróleo y sus derivados es uno de los factores que más afecta a los ecosistemas acuáticos, causando serias afectaciones al suelo, flora, fauna y salud humana por la ruptura en muchos casos, del equilibrio de restauración natural. Actualmente en la industria petrolera se han implementado filosofías ambientales correctivas para disminuir la contaminación por descargas residuales, implementando plantas de tratamiento de efluentes para el recolectar, tratar y reusar los efluentes provenientes de las plantas de proceso y de servicios auxiliares cumpliendo con la calidad de agua requerida para su reuso en las torres de enfriamiento.

En una refinería existen diferentes tipos de efluentes los cuales dependiendo de su naturaleza se clasifican en: aceitoso, químico, pluviales, sanitarios y efluentes provenientes de torres de enfriamiento y calderas. Para el estudio en esta tesis el efluente de interés es el aceitoso, pues como se sabe la industria petrolera genera diariamente una gran cantidad de aceite que puede estar presente en el agua de diferente forma: libre, en dispersión de gotas finas, en emulsión químicamente estable y en sólidos aceitosos, estos tienden a formar capas insolubles con el agua a causa de su carácter hidrofóbico. Estas sustancias hidrófobas se separan fácilmente de la fase acuosa por gravedad y arrastre superficial siempre que no se encuentren íntimamente mezclados con el agua. Si los aceites y las grasas forman emulsiones con el agua la separación del aceite y el agua debe llevarse a cabo cerca del punto de contacto entre la fase acuosa y la lipídica.

En las refinerías se cuenta con plantas de tratamiento primario de las aguas residuales aceitosas, en donde los efluentes del drenaje aceitoso se someten a una etapa de igualación de flujos y cargas orgánicas, en seguida la corriente es sometida a etapas de desarenado y tamizado para la remoción de sólidos sedimentables, posteriormente la corriente pasa a la etapa de remoción de aceite mediante separadores tipo API (American Petroleum Institute). La función principal de los separadores API es separar el aceite libre del agua residual. Al mismo tiempo en que el aceite se separa, los sólidos en suspensión se sedimentan ^(H.Perry, 2001). La separación del aceite es frecuentemente complementada con separadores secundarios de placas corrugas y separadores por flotación con aire disuelto (DAF por sus siglas en inglés). El aceite recuperado en los separadores se recolecta para su reprocesamiento.



2. JUSTIFICACIÓN.

Debido a la gran cantidad de aceite presente en las aguas residuales de las refineras (Cordonier, 1987), el primer objetivo de su tratamiento es la remoción de la mayor cantidad de aceite posible con la finalidad de recuperarlo para su aprovechamiento y para implementar sin problemas los procesos biológicos y avanzados utilizados generalmente después del tratamiento primario de las aguas residuales. Se sabe que la ultrafiltración es un método de separación que puede ser usado no solo para la separación de sólidos suspendidos, sino que también para la separación del aceite (Graeme, 2008). Sin embargo, en el último caso se han reportado algunos problemas en el manejo de los sistemas de ultrafiltración relacionados básicamente con la tasa de filtración y el ensuciamiento de las membranas (Khan, 2009). El éxito de este proceso de separación depende de las características del agua (Eckenfelder, 1992), su pretratamiento, las características de las membranas y las condiciones de operación, tales como presión y retrolavado. En México no hay todavía información suficiente referente a la aplicación de membranas de ultrafiltración para el tratamiento de aguas aceitosas de refinación de petróleo, por lo cual se propone la realización del presente estudio.



3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Determinar la remoción de aceite en aguas residuales de refinación del petróleo mediante adición de reactivos químicos y separación de membranas de ultrafiltración.

3.2. Objetivos Particulares

- Determinar la capacidad de remoción de aceite de las membranas de ultrafiltración en el agua de refinería por medio de los parámetros de respuesta (GyA, DQO, SST, Color y Turbiedad).
- Determinar la remoción de aceite en el efluente de los separadores API mediante floculación-DAF y ultrafiltración.
- Determinar la mejor configuración del proceso de membranas de ultrafiltración (membrana externa vs membrana sumergible) con base en las remociones obtenidas.

3.3. Alcances y Limitaciones:

En una instalación a escala laboratorio se determinó la remoción del aceite de agua aceitosa de refinería, mediante la desestabilización de la emulsión por medio del proceso Floculación-DAF. Posteriormente, se realizó la remoción del aceite por medio de las membranas de ultrafiltración y microfiltración en cartucho y utilizando membranas sumergibles. Y de esta manera determinar el proceso de tratamiento más eficiente (costo-beneficio) para la remoción del aceite en el agua de refinería cumpliendo con los parámetros especificados en la Normatividad vigente.

Así mismo hubo algunas limitaciones dentro del proyecto como fueron:

El muestreo y la transportación de agua problema, ya que se tuvo que viajar hasta la refinería de Minatitlán, Ver., (recorrido 10 horas aprox.), por lo una vez llegada el agua se realizaban las pruebas para el proceso Floculación-DAF (determinación de las mejores condiciones de P, TRH y recirculación de aire para el proceso). Así mismo una vez teniendo el agua pre-tratada como resultado del proceso DAF y el agua sin tratamiento (muestra directa del API), se transportaba hasta la ciudad de México para llevar a cabo las pruebas con las membranas de micro y ultrafiltración, por lo que el tiempo de conservación de las muestras era importante.

Otra limitante fue la colmatación debido a la cantidad de aceite contenida en el agua a tratar, por lo que se redujeron los rangos de presión a trabajar.



4. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

4.1. Procesos de refinación y generación de efluentes aceitosos

Los procesos de refinación generan una gran cantidad de efluentes aceitosos. La complejidad de los procesos de refinación lleva a la necesidad de conocer algunos conceptos básicos relacionados con las características del petróleo, los cuales se presentan a continuación.

4.1.1. El petróleo y su importancia

Se conoce que la formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos (Petróleo, 2010).

En su estado natural se le atribuye un valor mineral; es susceptible de generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor, como son los combustibles, lubricantes, ceras, solventes y derivados petroquímicos.

El petróleo ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones. Su descubrimiento creó riqueza, modernidad, pueblos industriales prósperos y nuevos empleos, motivando el crecimiento de las industrias mencionadas.

4.1.2. Composición

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento (H.Perry, 2001) como combustibles, lubricantes, ceras o solventes y se pueden clasificar como:

- Parafinas: metano, etano, propano butano y pentano.
- Isoparafinas: isobutano, isopentano, neopentano e isoctano.
- Olefinas: etileno, propileno, butileno, isoamileno y 1,3-butadieno.
- Naftenos: ciclohexano, 1,1-dimetilciclopentano, 1, 2,3-trimetilciclohexano, decahidronaftileno.
- Aromáticos: benceno, tolueno, ortoxileno, naftaleno, antraceno, fenantreno y bifenilo.
- Azufre: disulfuros, tiofenos, mercaptanos, sulfuros, ac.sulfídrico
- Nitrógeno: pirol, indol, carbazol, piridina, quinoleína.
- Oxígeno: alcoholes, éteres, cetonas, furanos, anhídridos.



4.1.3. Tipos de petróleo

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo y entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa:

- Itsmo:
Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- Maya:
Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- Olmeca:
- Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad °API¹ como se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4. 1 Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad.

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Fuente: (Petróleo, 2010)

4.1.4. Refinación

La destilación es un proceso fundamental en la industria de refinación del petróleo, pues permite hacer una separación de los hidrocarburos (Geankoplis, 2003) aprovechando sus diferentes puntos de ebullición (temperatura a la cual hierve una sustancia).

El petróleo se separa en fracciones que después de procesamiento adicional, darán origen a los productos principales que se venden en el mercado (Petróleo, 2010): el gas LP (utilizado en estufas domésticas), gasolina para los automóviles, turbosina para los aviones jet, diesel para los vehículos pesados y combustóleo para el calentamiento en las operaciones industriales.

Una refinería típica podría ser dividida en doce procesos o unidades (Ecología, 1985), aunque en ocasiones podrá contar con más, dependiendo de si se integran los procesos que elaboran compuestos oxigenados.

¹ °API.- Parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo.



- **Destilación primaria de crudo:** inicia la refinación del petróleo donde se separan los diferentes componentes del crudo en una torre de destilación.
- **Destilación al vacío:** se alimenta el crudo reducido de la destilación primaria realizando una destilación al vacío.
- **Hidrodesulfuración:** se purifica la corriente alimentada eliminándole básicamente los compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados.
- **Reformación:** se reorganizan los hidrocarburos por medio de desintegración en catalizadores para producir gasolina de alto octano.
- **Isomerización:** también son reorganizadas los hidrocarburos de la gasolina, en presencia de un catalizador para obtener gasolina de alto octano y gas combustible.
- **Desintegración catalítica:** se rompen los hidrocarburos del gasóleo con ayuda de un catalizador.
- **Alquilación:** se forma el alquilado ligero por medio de los compuestos de cuatro átomos de carbono en una unidad de alquilación.
- **Polimerización:** polipropilenos reaccionan entre sí y en presencia de un catalizador formando gasolina de polimerización de alto octano y LP.
- **Coquización:** los residuos son integrados térmicamente para convertirlos en combustibles ligeros y en coque.
- **Recuperación de Azufre:** se recolecta y se convierte el H_2S en azufre y el ácido sulfúrico.

4.2. Uso del agua en los procesos de refinación

El agua en los procesos de refinación asume un papel muy importante, ya que se requiere como uso de calentamiento (mediante calderas), enfriamiento, para proceso y para servicios auxiliares.

Agua para calderas

Requerida para la generación de vapor, la cual debe tener bajos niveles de salinidad para evitar la formación de incrustaciones y corrosión. Por esta razón es tratada previamente mediante desmineralización y ajuste de pH.

Agua para enfriamiento

Las operaciones de enfriamiento consumen la mayor parte del agua demandada en una refinería, es decir, alrededor del 60-95% (Magdalena, 2005). Generalmente el agua de enfriamiento no está en contacto directo con el petróleo y suele recircularse. Las principales fuentes de aportación de agua son pozos, ríos, mares y aguas residuales domésticas e industriales.



Agua para proceso

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

Desalación: El total del crudo se desala para evitar depósitos de sal y reducir el daño causado por la corrosión. La desalación se practica añadiendo agua en proporciones de 6 a 15% con respecto al petróleo (Magdalena, 2005). El efluente de la desalación contiene hidrocarburos, fenoles y sales minerales.

Destilación: En las torres de destilación se usa vapor de agua, la cual se contamina con hidrocarburos, amoníaco, cianuros, fenoles, compuestos sulfurados y mercaptanos. En la destilación suelen generarse las aguas amargas o aguas sucias que tienen la característica de desprender un olor desagradable.

Craqueo térmico y catalítico: En el craqueo térmico se necesita agua de enfriamiento y vapor en las torres de fraccionamiento para separar los productos. Así mismo se genera la mayor cantidad de agua amarga de una refinería. El agua de desecho suele tener un pH alcalino y contener niveles significativos de hidrocarburos, sulfuros, fenoles, amoníaco y cianuros.

Reformación catalítica: Es el proceso en el que se genera la menor cantidad de agua residual con las menores concentraciones de contaminantes.

Alquilación: Los alquilatos generados se lavan con sosa y agua, para neutralizar y extraer el ácido usado como catalizador. El agua residual proveniente de los acumuladores tiene aceite, sulfuros y otros contaminantes en bajos niveles. Además las unidades de alquilación cuentan con sistemas de refrigeración, por lo que otra fuente de contaminación del agua es a través de fugas en el sistema de enfriamiento.

Agua para servicios auxiliares

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

La cantidad de agua que se requiere dentro de una refinería, depende de las características particulares de ésta, como son la capacidad, los procesos involucrados y los tipos de productos generados. En la tabla 4.2 se muestran las distribuciones porcentuales del uso del agua en algunas refinерías de México.



Tabla 4. 2 Distribución porcentual del agua según su uso.

Refinería	Calderas	Enfriamiento	Proceso	Servicios
Cd. Madero	14	53	12	21
Minatitlán	14	68	18	5
Salamanca	18	50	23	7
Salina cruz	17	60	15	8
Promedio Gral.	15.75	57.75	17	10.25

Fuente: (Magdalena, 2005)

4.3. Generación de aguas residuales

Las aguas residuales generadas en las diferentes refinerías provienen principalmente de las plantas de proceso en cada una de ellas. Los efluentes principales se clasifican en aceitosos, químicos, pluviales y sanitarios. Otra parte de las aguas residuales proviene de los servicios auxiliares, tales como: condensados aceitosos, condensados limpios, etc. Los efluentes son recolectados y enviados a una planta de tratamiento, como se puede observar en la Figura 4.1.

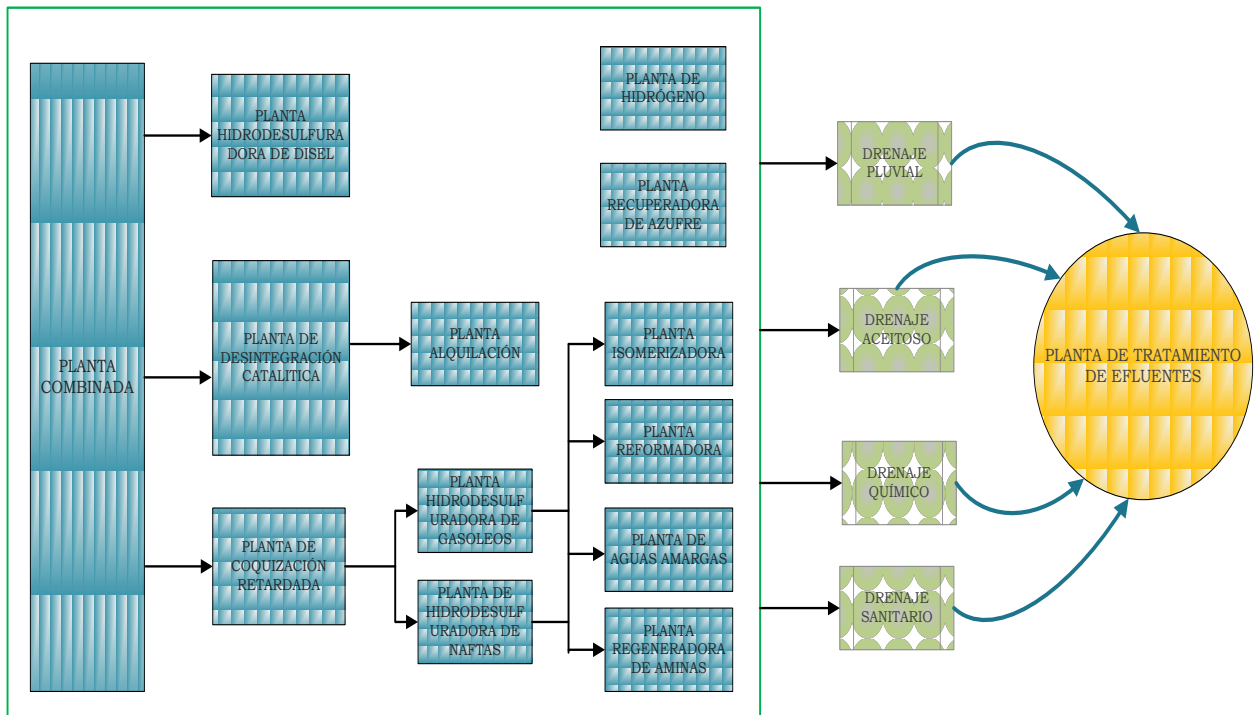


Figura 4.1 Esquema de integración de los efluentes de proceso a planta de tratamiento de efluentes.(www.imp.mx)

Las aguas residuales aceitosas representan más del 69% del total del agua residual que se genera en las refinerías, en la tabla 4.3 se muestran los datos registrados del flujo de agua residual aceitosa generada en algunas refinerías.



Tabla 4. 3 Generación de aguas residuales aceitosas en algunas refinерías.

Refinería	Q (L/s) generación total de agua residual	Q (L/s) efluente aceitoso	Flujo porcentual del efluente aceitoso
Cd. Madero	162	112	69
Minatitlán	244	206	92
Salamanca	111	66	59
Salina Cruz	281	114	41
Tula	997	388	39
Cadereyta	249	180	72

Fuente: (Arriaga, 2011) (Petróleo, 2010)

El efluente aceitoso proveniente de una refinерía que fue usado como modelo en esta investigación, involucra una serie de tratamientos para su recuperación: principalmente es tratado por medio de separadores primarios tipo API, en donde se da la separación del aceite del agua por la diferencia de densidades, posteriormente pasa por separadores de placas corrugadas (Separadores No.5) en donde se remueve el aceite que queda en las aguas residuales. Después de los separadores de placas corrugadas, el agua va a un canal (Separador No.6), una parte del efluente pasa por los separadores Monar y se entrega a la PTAR; el resto del efluente se descarga al río. En el siguiente diagrama se muestra el tratamiento al efluente aceitoso (Figura 4.2):

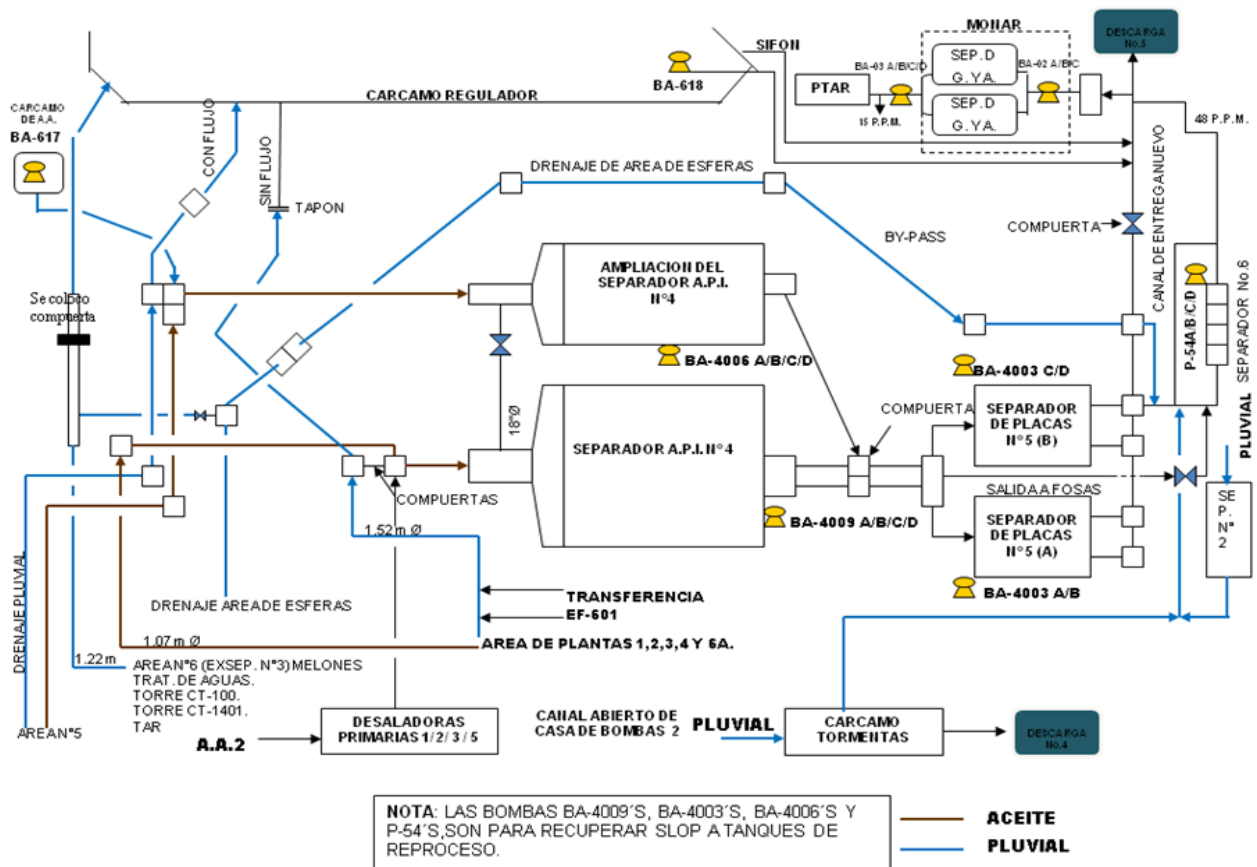


Figura 4. 2 Diagrama de flujo del proceso de la planta de tratamiento primario de efluentes aceitosos. (PEMEX-Refinación)



4.4. Aceites

Las grasas y aceites son compuestos orgánicos constituidos principalmente por ácidos grasos de origen animal y vegetal, así como los hidrocarburos del petróleo. Algunas de sus características más representativas son baja densidad, poca solubilidad en agua, baja o nula biodegradabilidad. Por ello, si no son controladas se acumulan en el agua formando natas en la superficie del líquido. Los efluentes de la refinación en su mayoría son aceitosos. El aceite se encuentra en estado libre (depende de su densidad), disuelto (depende de las propiedades termodinámicas para ser soluble) y emulsionado (relacionado con la tensión superficial) (C.Laredo, 2002).

4.3.1. Propiedades Físicas y Químicas

Las propiedades físicas más relevantes de los aceites son (C.Laredo, 2002):

- **Solubilidad**

Los aceites se caracterizan principalmente por su virtual inmiscibilidad en el agua, sin embargo son miscibles en muchos solventes orgánicos no polares. La solubilidad es dependiente de las propiedades termodinámicas del soluto y disolvente y las fuerzas de atracción entre las moléculas.

- **Tensión superficial e interfacial**

Los aceites comerciales tienden a tener más baja tensión superficial e interfacial debido a la presencia de componentes polares de superficie activa, tales como monoglicéridos, fosfolípidos y jabones. Los monoglicéridos y jabones pueden reducir la tensión interfacial entre agua y aceite.

- **Densidad**

Los valores de densidad para aceites están generalmente en el intervalo entre 0.920 y 0.964 g/l. La densidad se incrementa cuando decrece el peso molecular e incrementa con la instauración. La densidad se incrementa aproximadamente en forma lineal con el incremento de la temperatura.

Muchas de las grasas y aceites tienen solo dos grupos funcionales reactivos: El doble enlace influye en la reactividad del átomo de carbono alílico, particularmente cuando hay dobles enlaces múltiples presentes. En la tabla 4.4 se muestran las características físicas y químicas de mayor importancia para la caracterización de los aceites presentes en las refinación:



Tabla 4. 4 Características físicas y químicas de algunos aceites cíclicos ligeros.

Refinería	Tula	Cd. Madero	Salina Cruz	Cadereyta	Salamanca	Minatitlán
Propiedad						
Peso específico (20 / 4 °C), g / mL	0.9338	0.9442	0.9336	0.9573	0.9448	0.9373
Azufre total, %p	2.98	2.93	2.73	3.52	2.90	2.14
Nitrógeno total, ppmp	903	445	675	972	833	566
Nitrógeno básico, ppmp	64	38	38	70	58	230
Índice de cetano	30	25	29	25	29	30
T. de inflamación, °C		112	116	127	129	93
T. de escurrimiento, °C		-21	-6	0	-6	3
T. de anilina, °C	39.2	14.8		24	25.4	34.2
Índice de refracción	1.546	1.5841				
Color	> -16	L 2.0	> -16	L 3.0	L 2.0	L 2.0
Aromáticos totales, % p	67.38	74.98	67.74	74.72	71.69	68.81
Distribución de compuestos, % p						
Saturados	32.28	20.1	30.46	20.23	30.01	27.44
Monoaromáticos	17.59	17.03	15.31	15.21	14.89	17.33
Diaromáticos	26.28	53.01	35.35	38.91	32	33.77
Poliaromáticos	10.84	6.52	9.8	15.94	11.77	12.19
Polares	13.01	3.34	9.08	9.71	11.33	9.27
Totales	100	100	100	100	100	100
Destilación ASTM D-86						
TIE	211	226	226	216	206	179
10	263	264	263	259	269	255
30	292	284	286	284	283	285
50	334	297	299	302	298	314
70	341	308	320	327	313	341
90	362	333	347	355	335	368
TFE	396	362	372	380	363	402

Fuente: (C.Laredo, 2002)

4.3.2. Clases de aceite y grasas en aguas residuales

Las grasas animales y los aceites vegetales son cuantitativamente el tercer componente de los alimentos. Los tipos de grasas y aceites más frecuentemente presentes en los sistemas de alcantarillado corresponden a aceites de tipo vegetal y grasas de tipo animal. Las grasas y aceites son de los compuestos orgánicos más estables y no son fácilmente biodegradables; sin embargo los ácidos minerales las atacan, dando como resultado la formación de ácidos grasos y glicerina. En presencia de álcalis, tales como el hidróxido sódico, la glicerina se libera y se forman sales alcalinas de los ácidos grasos (Bailey y Ollis, 1986). También desembocan al alcantarillado, el queroseno y los aceites lubricantes y los procedentes de materiales bituminosos derivados del petróleo, utilizados en la construcción de carreteras. En su mayoría flotan sobre el agua residual, aunque una parte de ellos es arrastrada con el fango por los sólidos sedimentables. Incluso en mayor proporción que las grasas, aceites y jabones, los aceites minerales tienden a recubrir las superficies. Las partículas interfieren con la actividad biológica y causan problemas de mantenimiento (Metcalf y Eddy, 1985).



Tabla 4. 5 Composición química de las grasas y aceites en porcentajes.

ACIDOS GRASOS		ACEITES VEGETALES (%)			GRASAS VEGETALES (%)				GRASAS ANIMALES (%)			
		oliva	cacahuete	Soja	colza v	alfalfa	pal Miste	cacao	vaca	buey	cerdo	ballena
SATURADOS	C4 a C10	-	-	-	-	-	8	-	9	-	-	-
	C12	-	-	-	-	-	50	-	3	-	12	-
	C14	1	-	-	-	2	15	-	10	-	14	5
	C16	10	8	9	3,5	22	8	24	30	13	6	15
	C18	2	4	3	1,5	1	2	34	10	65	10	1
	Diversos	1	6	-	-	2	-	2	2	1	2	1
	Total	14	18	12	5	27	83	60	64	79	44	22
INSATURADOS	C16	-	-	-0.5	-	-	-	-	2	-	-	15
	C18(9)	75	57	33	25	5	15	38	30	20	43	36
	(9,12)	8	25	48	19	20	1	-	2	-	10	-
	(9,12,15)	-	-	6.5	3	48	-	-	-	-	-	-
	C20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14
	Diversos	3	-	-	48	-	-	2	2	1	3	13
	Total	86	82	87	95	73	16	40	36	21	56	78

Fuente: (Alais y Linden, 1990)

4.3.3. Tipos de aceites en aguas residuales de refinería

Los efluentes de la refinería en su mayoría son aceitosos, el aceite se encuentra en estado libre (depende de su densidad), disuelto (depende de las propiedades termodinámicas para ser soluble) y emulsionado (relacionado con la tensión superficial). A continuación se describen brevemente algunas características pertinentes de cada uno de ellos (www.acsmedioambiente.com):

Aceite libre: el petróleo está en forma discreta, de un tamaño suficiente para que los flóculos formados puedan elevarse como resultado de las fuerzas de la flotación formando una capa de aceite sobre el agua. En condiciones de flujo estable, el aceite libre puede eliminarse por flotación o por gravedad. Esta eliminación es una función de tiempo de residencia, de las diferencias en la gravedad específica, temperatura y la estabilidad de la emulsión. Algunos sólidos (grasas gruesas) tienen un peso específico superior a 1.0 y se sedimentan en la parte baja de un separador. La mayoría de los sólidos finos en aguas residuales de la refinería y el petróleo tiene una gravedad específica de menos de 1.0 por lo que flotan en la superficie del agua.

Aceite emulsionado: se encuentra en forma de pequeñas gotitas de aceite o flóculos con un diámetro menor a 20 micras (principalmente en el rango de 1-10micras). Estos flóculos forman una suspensión estable en el agua como resultado del predominio de las fuerzas de la partícula sobre fuerzas de flotación. La presencia de partículas contribuye a la formación de la emulsión. Una emulsión agua-aceite, contiene una fase de petróleo independiente del aceite emulsionado que puede ser eliminado por adición de químicos, coalescencia o por flotación pero no por separación de gravedad por sí sola.



Aceite disuelto: es la fracción de petróleo que forma una solución molecular con agua. No se puede quitar petróleo disuelto por separación de gravedad; Además el tratamiento de aguas residuales (por ejemplo, tratamiento biológico) requiere la extracción de petróleo disuelto. La fracción del petróleo que es extraíble de una corriente de aguas residuales por separación de gravedad se ve afectada por el tipo de material oleoso presente. Los Separadores de petróleo convencionales quitan sólo el aceite pero las emulsiones estables y aceite disuelto requieren un tratamiento adicional.

4.5. Tratamientos aplicados a aguas residuales aceitosas

Los contaminantes aceitosos en influentes pueden ser caracterizados por la polaridad, biodegradabilidad y características físicas. Los contaminantes polares tienen usualmente un origen vegetal o animal y sus fuentes son principalmente las operaciones industriales de alimentos. Los contaminantes no polares, provienen del petróleo o fuentes minerales, siendo la fuente principal la industria petrolera y aquellas industrias que consumen los bienes producidos por la primera y generalmente no son biodegradables.

En ausencia de agentes surfactantes (superficie activa), ya sean naturales o sintéticos y bajas condiciones de agitación es muy probable que los aceites no sean altamente dispersados y por consiguiente serán fácilmente separables por gravedad o flotación. Los influentes provienen de operaciones de limpieza o de proceso, con frecuencia tienen una mayor proporción de aceites que se fija en emulsiones estables y entonces su separación requiere un proceso físico siendo más complejo (Perry, 2001).

4.5.1. Tratamientos físicos

Estos tratamientos se aplican cuando el contenido de materia grasa separable es apreciable y en ese caso es siempre deseable instalar como primera etapa un sistema de separación de grasa-aceite y agua, reduciendo de esta manera la carga contaminante que está siendo descargada, permitiendo la recuperación de las grasas y/o aceites potencialmente útil.

- **Separadores API y de placas corrugadas**

Históricamente, el diseño de separadores de agua de petróleo convencionales se basaba en criterios desarrollados a partir de un estudio de investigación financiado por la API iniciado en 1948; numerosos separadores de aceite-agua basado en los criterios de diseño desarrollado por el API han sido puestos en funcionamiento a lo largo de la industria del petróleo (Perry, 2001). Los criterios se desarrollaron para el diseño de separadores de agua de petróleo convencional.

La función principal del separador de aceite-agua es quitar grandes cantidades de aceite libre antes del tratamiento adicional para su posterior recuperación. El separador de aceite-agua protege los procesos posteriores de tratamiento de aguas de cantidades excesivas de aceite (Perry, 2001). Las espumas del separador son removidas y el aceite no



recuperado queda en el agua para ser recuperado en la siguiente etapa, la recuperación eficiente minimiza los residuos.

Para grandes flujos los API convencionales ocupan grandes áreas de superficie, por lo que se han modificado a través de la introducción de placas paralelas, lamelas, especialmente diseñadas, con lo que se ha mejorado la condición hidráulica en estos separadores y a la vez la capacidad de carga. Así se han desarrollado los separadores de placas corrugadas y de placas separadoras inclinadas.

- **Flotación por aire disuelto (DAF, por sus siglas en inglés)**

La técnica de flotación se usa en la separación de fluidos inmiscibles o sólidos de fluidos y es de creciente interés en el campo del tratamiento de aguas residuales. Se distinguen tres tipos de flotación: por aire disperso, por aire disuelto y por métodos electrolíticos. Una de las alternativas ampliamente usadas y dentro de estas la más conocida y desarrollada es la flotación por aire disuelto (DAF), este proceso es mejor que las trampas convencionales para eliminar materias grasas separables de los influentes grasos procedentes de los procesos industriales alimenticios (Grant, 1980).

El proceso de flotación depende de la liberación de aire suficiente de un fluido presurizado cuando la presión es reducida a la presión atmosférica. El gas es liberado como burbuja de dimensiones razonablemente constantes y en número suficiente tal que se obtiene la capa de materia superficial que cubre el recipiente de retención. Las burbujas entonces se adhieren o son absorbidas en el material a ser eliminado y transportado a la superficie a una velocidad más grande que la que habría ocurrido en un sistema dependiente de la gravitación estática.

La eficiencia del proceso mencionado depende de la razón existente entre la cantidad de sólidos presentes a la cantidad de aire liberado y al diámetro de las burbujas de gas. Dependiendo del sistema de flotación usado, el diámetro de las burbujas puede variar de 0.1 mm a 1 mm, ya que mientras más pequeñas son éstas más eficiente es el proceso (Gardner, 1975).

4.5.2. Tratamientos físico-químicos

Este tipo de tratamiento se aplica a sistemas altamente emulsificados y dispersos, tal que el tamaño de las gotitas de aceite son menores a 20 μm , donde los procesos de separación por gravedad son absolutamente ineficientes. La estabilidad de los sistemas emulsificados puede ser explicado en términos de las cargas electrostáticas transportadas por las partículas. Los aceites en la industria petrolera son invariablemente cargados negativamente, por tanto ocurre una repulsión partícula-partícula tal que inhibe la espontánea coagulación (Kemmer, 1989).



- **Desestabilización de la emulsión**

La desestabilización de los sistemas emulsificados se alcanza a través de la neutralización de la carga por ajuste de pH, o introduciendo una carga eléctrica de signo opuesto a la de las gotitas emulsificadas. Las cargas eléctricas de las gotitas emulsificadas se neutralizan por medio de una carga eléctrica de signo opuesto a la de la gotita. Las características dieléctricas del agua y las del aceite hacen que las gotitas emulsificadas de aceite porten cargas negativas como se muestra en la figura 4.3. En consecuencia para desestabilizar una emulsión aceite -agua debe emplearse un desemulsificante catiónico (Kemmer, 1989). Los iones trivalentes cargados positivamente como el hierro o el aluminio son frecuentemente empleados.

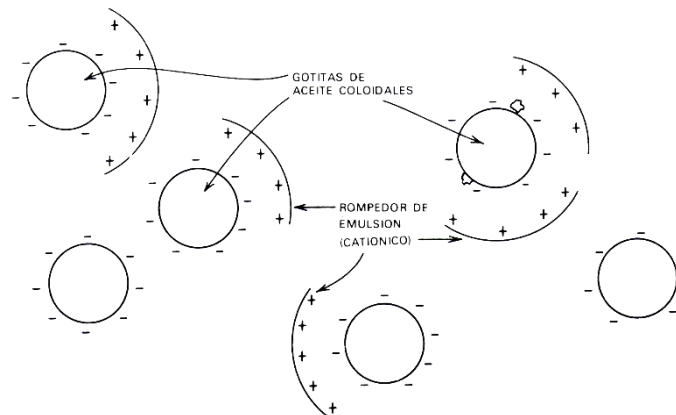


Figura 4. 3 La acción de un rompedor de emulsión catiónica al neutralizar las cargas superficiales sobre una gotita de aceite coloidal en un agua de desecho aceitosa. (N.Kemmer, 1989)

Preferentemente, el sulfato de aluminio se usa en el tratamiento de sistemas emulsificados a rangos de pH de 4-7, el aluminio disociado en agua producirá complejos de aluminio cargados positivamente los cuales son usados para neutralizar las cargas negativas de las gotitas de aceites. En presencia de grandes polielectrolitos de aluminio se forman flóculos de gotitas de aceite y así estos pueden ser separados por flotación o sedimentación. Otros compuestos que son usados para romper las emulsiones de grasas son el cloruro férrico, sulfato ferroso, el aluminato de sodio y la caliza (Hopwood, 1980).

El uso de otras sales inorgánicas tales como $AlCl_3$ y $CaCl_2$ para desestabilizar las emulsiones de aceites en agua inicia con el proceso de coagulación logrando de esta manera el proceso de sedimentación de los aceites presentes. Mostrando resultados satisfactorios en lo relativo a la separación de la fase aceitosa de la fase acuosa, se ha usado como parámetro indicador del nivel de depuración la turbiedad, disminuyendo esta desde 900 a 120 UTN, en un tiempo de 80 minutos (Benito, 1998).

- **Coagulación-Floculación**

La cancelación de las propiedades emulsificantes del agente activo de superficie o la neutralización de la gotita de aceite cargada se le conoce como Coagulación. La aglomeración de las gotitas neutralizadas en glóbulos grandes que pueden separarse se conoce como floculación (Kemmer, 1989).



Es tradicional el empleo del ácido sulfúrico en las plantas de tratamiento de agua de desecho aceitoso como el primer paso en el rompimiento de la emulsión. El ácido vertido en el agua aceitosa forma al ión carboxílico, permitiendo que se aglomeren las gotitas de aceite. Los agentes químicos coagulantes como las sales de hierro o de aluminio se pueden emplear en el lugar del ácido, con la ventaja adicional de que son auxiliares en la aglomeración de las gotitas de aceite. Sin embargo, son difíciles de desecar los lodos de hidróxido formados por el aluminio o el hierro. En general, los ácidos son desestabilizantes de emulsiones más efectivos que las sales coagulantes, pero el agua de desecho debe neutralizarse después de la separación aceite/agua.

Entre los desemulsificadores, los orgánicos son en grado extremo efectivos ya que producen resultados más firmes y una calidad mayor del efluente que un inorgánico. Además de producir un efluente de mayor calidad, la dosificación del rompedor de emulsiones orgánico es menor que en el tratamiento inorgánico correspondiente. Los desestabilizantes orgánicos de emulsiones reducen en un 50 a 75% la cantidad de lodo generado en un proceso de tratamiento (Kemmer, 1989). En la tabla 4.6 se enlistan los desestabilizantes de emulsiones empleados en los procesos de tratamiento para AC/AG (aceite-agua) y AG/AC (agua –aceite).

Tabla 4.6 Agentes emulsificantes.

Tipo principal	Descripción	Carga	Usado para
Inorgánico	Sales metálicas polivalentes como Alumbre, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$	Catiónica	AC/AG
	Ácidos minerales como H_2SO_4 , HCl , HNO_3	Catiónica	AC/AG y AG/AC
	Adsorbentes(añadiendo sólidos) arcilla pulverizada, cal	Ninguna	AC/AG
Orgánico	Poliamidas, poliacrilatos y sus copolímeros sustituidos	Catiónica	AC/AG
	Ácidos bencensulfónicos sustituidos con alquilo y sus sales	Aniónica	AG/AC
	Resinas alquil fenólicas, polialcoholes sustituidos	No iónica	AG/AC

Fuente: (Kemmer, 1989)

4.6. Filtración con membranas

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva (Rodríguez, 2009). Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado.

La rápida expansión a partir de 1960 de la utilización de membranas (Bennett, 2005) en procesos de separación a escala industrial, ha sido propiciada por dos hechos: la fabricación de membranas con capacidad para proporcionar elevados flujos de permeado y la fabricación de dispositivos compactos, baratos y fácilmente intercambiables para disponer de grandes superficies de membrana.



Características de los procesos con membranas (García, 2006):

- Permiten la separación de contaminantes que se encuentran disueltos o dispersos en forma coloidal.
- Eliminan contaminantes que se encuentran a baja concentración.
- Las operaciones se llevan a cabo a temperatura ambiente.
- Procesos sencillos y diseños compactos que ocupan poco espacio.
- Pueden combinarse con otros tratamientos.
- No transforma químicamente el contaminante, únicamente lo concentran en otra fase.
- Pueden darse el caso de incompatibilidades entre el contaminante y la membrana.
- Problemas de ensuciamiento de la membrana: necesidad de otras sustancias para llevar a cabo la limpieza, ajustes de pH, ciclos de parada para limpieza del equipo.
- Deficiente escalado: doble flujo-doble de equipos (equipos modulares).
- Ruido generado por los equipos necesarios para conseguir altas presiones.
- Necesidad del tratamiento del rechazo.

4.6.1. Propiedades de las Membranas

Las membranas tienen una serie de características estructurales que les confieren unas propiedades concretas en lo que respecta a su eficacia depuradora (AWWARE, 1998).

- **Hidrofilia:** capacidad de absorber agua. Las membranas pueden interactuar con las células y proteínas activando el complemento. En general, cuanto más hidrofílica es una membrana, mayor es su transporte difusivo y menor su biocompatibilidad.
- **Hidrofobia:** incapacidad de interactuar con el agua. Las membranas adsorben proteínas, son más porosas, tienen un elevado coeficiente de ultrafiltración y son más biocompatibles.
- **Polaridad:** carga eléctrica de superficie. Es en parte responsable del fenómeno difusivo. La carga eléctrica o potencial de superficie de todas las membranas es negativa, con variaciones.
- **Membrana simétrica y homogénea:** de espesor homogéneo, presenta una densidad y tamaño de poro uniforme, siendo la permeabilidad inversamente proporcional al espesor. Son membranas simétricas todas las celulósicas.
- **Membrana asimétrica:** presenta diferentes distribuciones de densidad y tamaño de poro entre las dos películas de recubrimiento y la matriz esponjosa. Son membranas asimétricas las de poliamida, PMMA, polisulfona, poliestersulfona y policarbonato.

Las propiedades de una membrana polimérica dependen fundamentalmente de dos factores: la naturaleza físico-química del polímero, que establece las posibles interacciones



con los compuestos a separar, y el método de obtención (síntesis) de la misma, que determina su estructura (Quero, 2007).

En ocasiones los polímeros orgánicos con que se fabrican las membranas de ósmosis inversa y de nanofiltración, tienen en su estructura molecular un exceso de grupos químicos, lo cual confiere a la superficie activa una cierta naturaleza eléctrica, que suele medirse determinando su potencial zeta o de doble capa eléctrica. Este parámetro da una idea de la carga eléctrica existente por unidad de superficie. Atendiendo a este parámetro las membranas se consideran (Soto, 2008):

Neutras

Son aquellas que no presentan ninguna carga eléctrica. Su potencial zeta es nulo.

Catiónicas

Son aquellas en las que la carga eléctrica sobre su superficie es positiva. Atendiendo al mayor o menor valor de la carga eléctrica y, por tanto, del potencial zeta, las membranas pueden ser fuertemente o débilmente catiónicas.

Aniónicas

Son aquellas en las que la carga eléctrica sobre su superficie es negativa. Pueden también ser fuertemente o débilmente aniónicas.

Los distintos grupos químicos que componen la superficie de la membrana pueden hidrolizarse o no, dependiendo del pH del medio, lo que altera la carga eléctrica resultante sobre la superficie de la membrana. Por lo tanto, dicha carga dependerá tanto de la naturaleza del polímero como del pH de la disolución de aporte. La naturaleza y magnitud de la carga eléctrica existente sobre la superficie de una membrana resulta decisiva en el funcionamiento de la misma.

La composición y las propiedades mencionadas permiten clasificar las membranas de acuerdo con su biocompatibilidad, permeabilidad y capacidad de adsorción por ello es importante la caracterización de la membrana y del medio en donde se va a llevar a cabo la separación, para que no haya una separación adecuada y eficiente.

4.6.2. Tipos de Membranas

Las membranas se pueden fabricar con materiales poliméricos, cerámicos o metálicos (García, 2006). Atendiendo a su estructura física se pueden clasificar en:

- **Membranas microporosas:**

Estructuras porosas con una estrecha distribución de tamaño de poros. Las membranas que se encuentran en este grupo tienen una distribución de diámetros de poro de 0.001mm - 10mm.



Los procesos de depuración de aguas que utilizan estas membranas, microfiltración y ultrafiltración, se basan en impedir por exclusión el paso a través de la membrana de aquellos contaminantes de mayor tamaño que el mayor diámetro de poro de la membrana, siendo parcialmente rechazadas aquellas sustancias cuyo tamaño está comprendido entre el mayor y el menor de los diámetros del poro. En este tipo de membranas la *fuerza impulsora* responsable del flujo de permeado a través de la membrana es una diferencia de presión.

Los *filtros profundos* actúan reteniendo en su interior, bien por adsorción en las paredes de los poros o por su captura en los estrechamientos de los canales de los poros, las sustancias contaminantes que se quieren excluir del agua. Son membranas isotrópicas (con poros de tamaño uniforme a lo largo del cuerpo de la membrana) y habitualmente se utilizan en microfiltración.

Los *filtros tipo tamiz* son membranas con una estrecha distribución de tamaños de poros. Capturan y acumulan en su superficie las sustancias contaminantes de mayor tamaño que los poros. Las sustancias de menor tamaño que pasan la membrana no son retenidas en su interior, sino que salen formando parte del permeado. Suelen ser membranas anisótropas (donde los poros cambian de tamaño de una superficie de la membrana a otra) y se utilizan en ultrafiltración.

- **Membranas densas:**

Estructuras sin poros donde el paso de las sustancias a través de la membrana sigue un modelo de solución-difusión, en el que los componentes de la solución se disuelven en la membrana y posteriormente se difunden a través de ella (García, 2006). La diferente solubilidad y difusividad de los componentes de la solución en la membrana permiten la separación de sustancia del tamaño de moléculas e iones. Debido a las fuertes presiones a las que tienen lugar estos procesos las membranas son de tipo anisótropo. La ósmosis inversa y la nanofiltración son procesos que utilizan este tipo de membranas.

- **Membranas cargadas eléctricamente:**

Pueden ser porosas o densas, con restos aniónicos o catiónicos fijos en la estructura de la membrana. La separación es consecuencia de la carga de la membrana, siendo excluidos aquellos componentes cuya carga sea la misma que la de la membrana. La separación también depende de la carga y concentración de los iones de la solución: los iones monovalentes son excluidos menos eficazmente que los divalentes, así mismo, el proceso de separación es menos efectivo en soluciones de elevada fuerza iónica. Estas membranas se utilizan en los procesos de electrodiálisis (García, 2006).

- **Membranas anisótropas:**

Las membranas anisótropas son estructuras laminares o tubulares donde el tamaño de poro, la porosidad o la composición de la membrana cambia a lo largo de su espesor.



Están constituidas por una delgada película (densa o con poros muy finos) soportada en otra más gruesa y porosa, de tal forma que la primera es la responsable del proceso de separación y la segunda aporta al sistema la suficiente resistencia mecánica para soportar las condiciones de trabajo. La película responsable del proceso de separación y la que aporta la resistencia mecánica pueden estar fabricadas con el mismo material (membranas de Loeb-Sourirajan) o con materiales diferentes (García, 2006).

Debido a que la velocidad de paso de las sustancias a través de la membrana es inversamente proporcional a su espesor, las membranas deberán ser tan delgadas como sea posible. Mediante la fabricación de membranas anisótropas (asimétricas) es posible conseguir espesores de membranas inferiores a 20 mm, que son los espesores de las membranas convencionales (isótropas o simétricas). La mejora en los procesos de separación, debido a este tipo de membranas, ha hecho que sean las de elección en los procesos a escala industrial.

En la Figura 4.4 se esquematiza la clasificación de las membranas dependiendo de las características y propiedades de la misma.

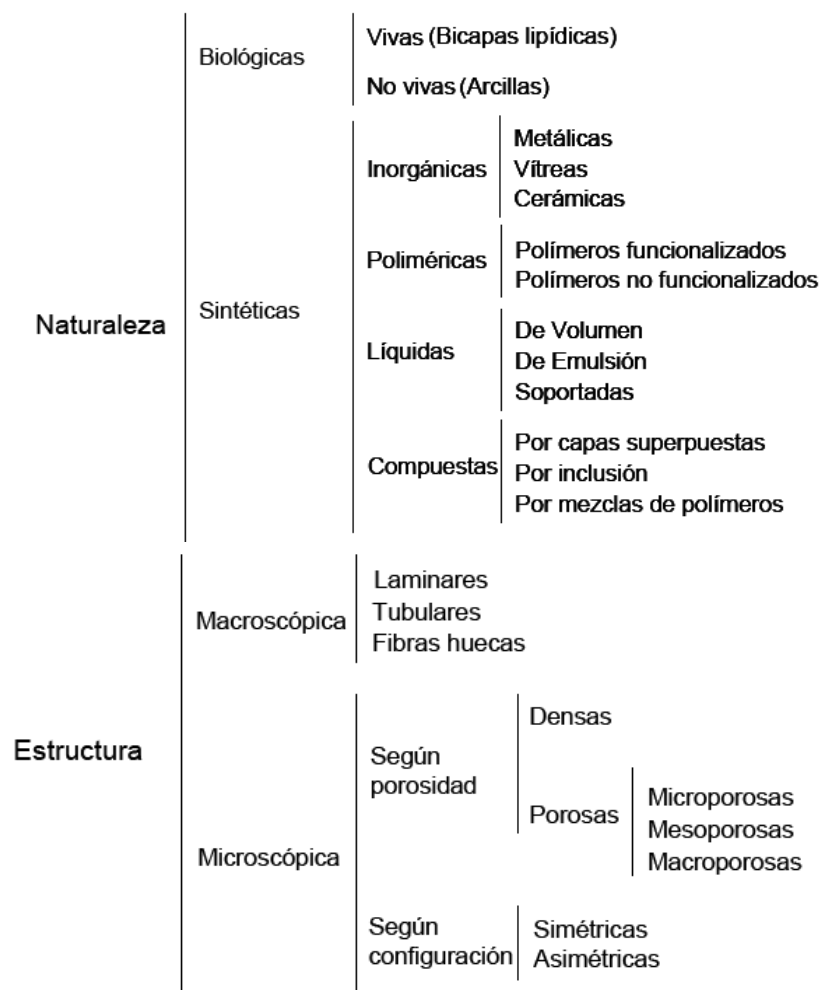


Figura 4. 4 Clasificación de las membranas: naturaleza y estructura. (Soto, 2008)



4.6.3. Configuración de membranas

Las membranas pueden fabricarse en forma de láminas planas, tubulares o del tipo denominado fibra hueca (*hollowfiber*) (Porter, 1990).

Las fibras huecas son estructuras tubulares con 0.1-1.0 mm de diámetro externo y 50 mm de diámetro interno, dimensiones que son un orden de magnitud inferior a las denominadas membranas tubulares. La mayoría de ellas son de tipo anisótropo, donde la estructura responsable de la separación se dispone en la superficie externa o interna de la fibra.

Las fibras huecas se disponen en módulos compactos con mayor superficie filtrante que los módulos de láminas planas y de membranas tubulares, permitiendo separaciones más eficientes.

El desarrollo de materiales para la fabricación de membranas que permitan separaciones eficientes y su disposición en configuraciones o módulos de fácil instalación y sustitución que puedan agruparse para conseguir superficies filtrantes de centenas o millares de m², ocupando volúmenes aceptables, han sido los hechos que han condicionada la utilización de membranas a escala industrial.

En la actualidad las configuraciones en las que se presentan las membranas se denominan:

- **Cartuchos de membranas**, donde las membranas, convenientemente plegadas, se enrollan alrededor del colector de permeado, empaquetándose en una carcasa de 25 cm de longitud y 6 cm de diámetro (Fig.4.5) que se disponen en línea con el flujo que se desea tratar (alimentación), quedando los contaminantes retenidos en la membrana y generándose un efluente depurado (permeado). En estas disposiciones se consiguen desarrollos superficiales del orden de 0.3 m². Los cartuchos de membranas son desechables.

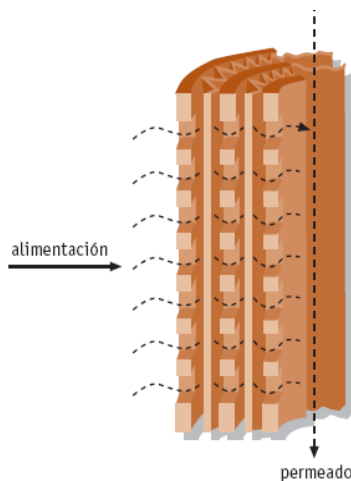


Figura 4. 5 Esquema de una membrana plegada. (Rodríguez, 2009)



- **Módulos tipo placa-bastidor**, tiene una disposición semejante a los filtros-prensa. Las membranas se disponen en bastidores separados por placas. La alimentación, impulsada por una bomba, circula por los espacios placa-membrana, concentrándose en contaminantes conforme tiene lugar el flujo de permeado a través de las paredes de las membranas (Fig.4.6).

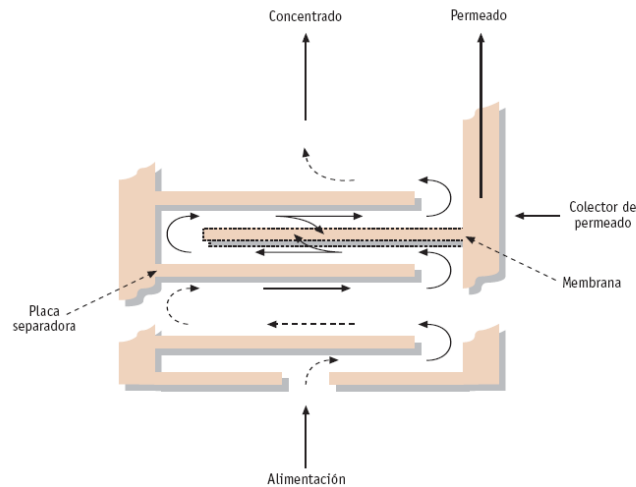


Figura 4. 6 Módulos tipo placa-bastidor. (Rodríguez, 2009)

- **Módulos de membranas tubulares**, constituidos por carcasas cilíndricas que contienen un número variable de membranas tubulares. La alimentación se bombea por el interior de las membranas, produciéndose un flujo lateral de permeado a través de las paredes. La carcasa tiene los dispositivos adecuados para recoger los flujos de permeado y concentrado. Las membranas tubulares están constituidas por un soporte poroso de papel o fibra de vidrio sobre el que se deposita la superficie filtrante. También se construyen en materiales cerámicos (Rodríguez, 2009).

Los módulos tubulares suelen tener longitudes de 13 cm – 20 cm, con 4 – 6 membranas de 0.5 cm – 1 cm de diámetro, dispuestas en su interior. La velocidad de circulación de la alimentación por el interior de las membranas es de 2 m/s – 6 m/s, lo que se traduce en pérdidas de carga de 14 – 21 kPa por módulo. El consumo de energía de las plantas que utilizan este tipo de módulos es del orden de 0.8 – 2.5 kWh/100 L permeado (Rodríguez, 2009).

- **Módulos de membranas enrolladas en espiral**, estructura compleja donde una membrana en forma de “bolsa plana”, con un separador interno de las paredes de la membrana, se enrolla en espiral alrededor del tubo colector de permeado, con el que se une por la parte abierta de la “bolsa”. Las paredes exteriores de la membrana, que forman las espirales, se encuentran separadas por estructuras huecas que permiten, que la alimentación discorra a través de ellas y que el permeado fluya, lateralmente, a través de las paredes de las membranas. Estos módulos suelen tener 20 cm de diámetro y 100 cm de largo con varias membranas enrolladas que proporcionan una superficie de membrana de 1 – 2 m² (Fig.4.7)

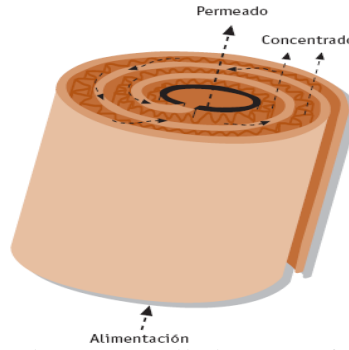


Figura 4. 7 Módulos de membranas enrolladas en espiral. (Rodríguez, 2009)

- **Módulos de membranas tipo fibra hueca**, estructuras semejantes a los intercambiadores de calor multitubulares, de 70 cm de longitud y 8 cm de diámetro donde se alojan 500 - 2000 membranas del tipo fibra hueca. Básicamente existen dos configuraciones, atendiendo a que la alimentación circule por el interior o el exterior de las fibras. La caída de presión en este tipo de módulos es de 0.7 bar - 70 bares, según el tipo de aplicación. En la Tabla 4.7 se recogen algunas de las características más significativas de este tipo de disposiciones.

Tabla 4. 7 Características de la configuración de membranas.

Parámetros	Fibra hueca	Fibras capilares	Enrollado espiral	Placa-marco	Tubular
Costos producción (US\$/m ²)	5 - 20	10-50	5 - 100	50 - 200	50 - 200
Control conc. polarización-ensuciamiento	Pobre	Bueno	Moderado	Bueno	Muy bueno
Caída presión en zona de permeado	Alta	Moderada	Moderada	Baja	Baja
Prestaciones altas presiones trabajo	si	no	si	si	Marginal
Materiales específicos membrana	si	si	no	no	no

Fuente: (Rodríguez, 2009)

4.6.4. Formas de operar

- **Filtración en línea**

Las membranas se colocan en la línea de flujo del efluente que se desea tratar (alimentación), quedando las partículas contaminantes retenidas en el interior de las membranas y generándose una corriente depurada (permeado). Las membranas utilizadas son de tipo *filtro profundo*, dispuestas en cartuchos (Fig.4.8)

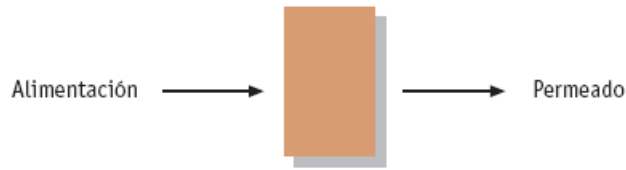


Figura 4. 8 Esquema de filtración en línea. (Rodríguez, 2009)

- **Filtración tangencial**

El efluente que se desea tratar se hace circular tangencialmente a la membrana. Los contaminantes quedarán en la superficie de la membrana, siendo arrastrados por el flujo tangencial, evitándose el ensuciamiento de la membrana. Esta forma de operar genera a partir de la alimentación dos corrientes o flujos: *concentrado*, con una concentración de contaminantes mayor que en la alimentación, y *permeado*, con una concentración de contaminantes que hacen posible su vertido o reutilización. Las membranas utilizadas son de tipo *tamiz* o *densas* (Fig.4.9).

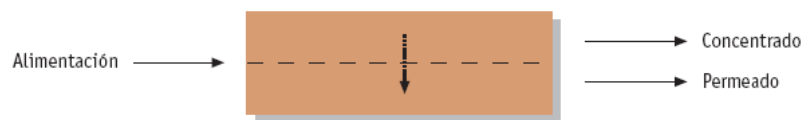


Figura 4. 9 Esquema de filtración tangencial. (Rodríguez, 2009)

4.6.5. Factores que reducen los beneficios de las membranas

El buen funcionamiento de una membrana se consigue cuando se mantiene el flujo de permeado (J_w) y el coeficiente de rechazo (R) dentro de las condiciones de diseño de la operación, o sea, sin grandes modificaciones en la diferencia de propiedad (presión, potencial eléctrico) que genera el flujo de permeado.

El *coeficiente de rechazo* (R_i), de un componente i que se desea excluir del permeado, es una forma de estimar el grado de separación conseguido por la membrana. Se define como la diferencia respecto a la unidad de la razón entre las concentraciones del componente i en el permeado (c_{ip}) y en la alimentación (c_{if})

$$R_i = 1 - \frac{c_{ip}}{c_{if}} \text{ Ec. 4. 1 (Rodríguez, 2009)}$$

El *flujo de permeado* (J_w) es el flujo de la solución que pasa la membrana, se expresa en:

$$\frac{\text{volumen permeado}}{\text{unidad superficial membrana} \cdot \text{unidad tiempo}} \text{ Ec. 4. 2 (Rodríguez, 2009)}$$



• **Polarización**

Tiene lugar en aquellos procesos que operan en la forma *filtración tangencial*, como es el caso de *ósmosis inversa* y *ultrafiltración*. En las condiciones de trabajo de estos procesos es difícil evitar que los componentes de la alimentación rechazados por la membrana no se acumulen en su superficie. El resultado es la creación de gradientes de concentración (*polarización*) en el lado de la alimentación, que pueden disminuir la eficiencia de separación de la membrana y el flujo de permeado.

La figura 4.10 representa la situación en la que un componente *i* de la alimentación, que es rechazado por la membrana, se acumula en su superficie, creándose un gradiente de concentración localizado en una película de espesor δ , próximo a la membrana.

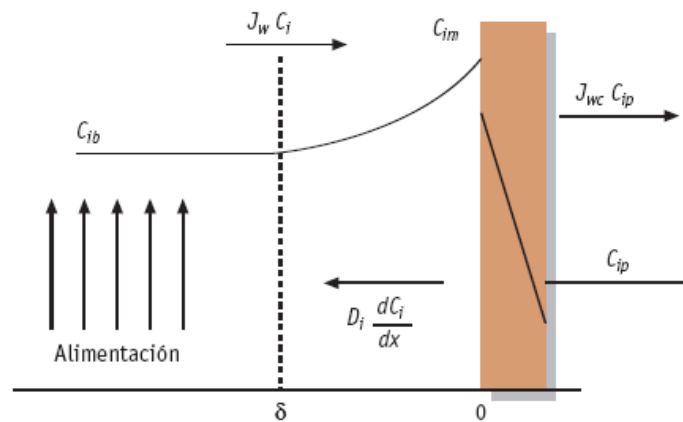


Figura 4. 10 Creación de gradiente de concentración. (Rodríguez, 2009)

El flujo difusivo de componente *i* ($D_i \cdot \frac{dC_i}{dx}$) (Cussler, 1997) generado por el gradiente de concentración, se opone al flujo convectivo creado por la diferencia de presión transmembrana, comportándose como una resistencia adicional que contribuye a disminuir el flujo de permeado.

El balance de componente *i* en el volumen de espesor, cuando se llega a un estado estacionario, donde cesa la acumulación de componente *i* en la superficie de la membrana, daría el siguiente resultado

$$J_w C_i - J_w C_p + D_i \frac{dC_i}{dx} = 0 \quad \text{Ec. 4. 3 (Cussler, 1997)}$$

Resolviendo para

$$C_i = C_{ib} \rightarrow x = \delta \quad (\text{Cussler, 1997})$$

$$C_i = C_{im} \rightarrow x = 0 \quad (\text{Cussler, 1997})$$



$$J_w = \frac{D_i}{\delta} \ln \frac{C_{im} - C_{ip}}{C_{im} - C_{ip}} \rightarrow J_w = \frac{D_i}{\delta} \ln \frac{C_{im} - C_{ip}}{1 - \frac{C_{ip}}{C_{ib}}} \quad \text{Ec. 4. 4 (Cussler, 1997)}$$

Como se desprende de la Ec. 4.4 de J_w , para unas condiciones de operación dadas: coeficiente de rechazo (R), condiciones fluidodinámicas (d) y viscosidad, temperatura y naturaleza de la sustancias (factores estos últimos que condicionan D_i); el máximo flujo de permeado (J_w) se conseguirá cuando C_{im} alcance un valor máximo, que será el de la solubilidad de i en el gel de la película adyacente a la superficie de la membrana. En estas condiciones, un aumento de la diferencia de presión transmembrana no aumentaría el flujo de permeado (J_w), únicamente aumentaría el espesor de la película, pudiendo llegar a compactarla, lo que disminuiría aún más el flujo de permeado e incluso producir un deterioro irreversible en la membrana.

Una polarización por la concentración elevada aumentará la presión osmótica en el lado de la alimentación, lo que también contribuiría la disminución del flujo de permeado. Además, si la concentración C_{im} es elevada se favorecerá la difusión del componente i a través de la membrana, lo que significaría una disminución del coeficiente de rechazo. Esta forma de mal funcionamiento de la membrana depende de las condiciones de operación y no del tiempo de utilización de la membrana. La manera más sencilla de evitar la polarización es aumentando la velocidad de paso de la alimentación, de tal forma que las turbulencias generadas arrastren a las sustancias depositadas en la superficie de la membrana

En la Tabla 4.8 se muestran los valores de los parámetros referentes a la polarización de la concentración de algunos procesos.

Tabla 4. 8 Parámetros referentes a algunos procesos.

proceso	$\frac{C_{ip}}{C_{id}}$	J w	Di	$\frac{J_w D_i}{\delta}$	$\frac{C_{im}}{C_{ib}}$
		(10-3 cm/s)	(10-6 cm2/s)		
Ósmosis inversa					
Desalación de agua de mar	0.01	1.4	10	0.28	1.3
Desalación de agua salobre	0.01	2.3	10	0.46	1.5
Ultrafiltración					
Separación de proteínas	0.01	1.4	0.5	5.6	70

Fuente: (Cussler, 1997)

C_{ip}/C_{ib} y C_{im}/C_{ib} son parámetros de operación que se denominan *módulo de polarización de la concentración* y *factor de enriquecimiento*, respectivamente. C_{im} , C_{ip} y



c_{ib} , son las concentraciones del componente i en la superficie de la membrana, en el permeado y en el lado de la alimentación, respectivamente.

- **Ensuciamiento**

El ensuciamiento de la membrana es debido a la presencia en la alimentación de sustancias que pueden interaccionar con ella, adsorbiéndose y/o precipitando en su superficie o penetrando en su interior, en cuyo caso son adsorbidas en las paredes de los poros, reduciendo el diámetro de paso de éstos. La consecuencia del ensuciamiento es una disminución del flujo de permeado, debido a una mayor resistencia de la membrana (Srijaroonrat & Julien, 1999). Un aumento progresivo de la diferencia de presión transmembrana, con el fin de mantener el flujo de permeado, acelerará el proceso de ensuciamiento, pudiendo llegar a una situación irreversible de taponamiento de la membrana, lo que haría necesario su sustitución.

Esta forma de mal funcionamiento es dependiente del tiempo de trabajo de la membrana. La forma de corregirlo dependerá de las características del ensuciamiento. Así, en el caso de ensuciamiento en la superficie, un cambio en la dirección del flujo, bien en intervalos de tiempo definidos o en forma de pulsos, puede ser suficiente para eliminar el problema. En otras situaciones como ensuciamiento en el interior de la membrana o deposiciones persistentes en la superficie, será necesario el empleo de productos químicos de limpieza.

La mejor forma de retrasar los problemas de ensuciamiento es preverlos identificando las causas que lo producen. A veces esto es posible con pequeñas modificaciones en las formas de operar, como optimizar la diferencia de presión de trabajo para retrasar el taponamiento de los poros, operando a presiones menores que las de flujo de permeado máximo pero suficientes para que la relación flujo de permeado-tiempo de utilización de la membrana sea ventajosa; determinar si los procesos de adsorción son pH dependientes, y si este el caso, optimizar el pH de trabajo; determinar el tipo de pretratamiento que podrían hacerse en la membrana para mejorar su comportamiento al ensuciamiento, etc.

También es posible mejorar el comportamiento al ensuciamiento actuando sobre la configuración de las membranas, se ha comprobado que las membranas del tipo fibras huecas, de pequeño diámetro, dispuestas con orientación vertical y baja densidad de empaquetamiento tienen un mejor comportamiento al ensuciamiento, o que en las membranas con mayor porosidad y mayor diámetro de poro se produce antes la reducción en el flujo de permeado. Los aspectos comentados representan condicionantes serios en los procesos con membranas, debido al acortamiento del periodo de vida de las membranas y la discontinuidad que supone las paradas necesarias para llevar a cabo la limpieza o sustitución de las membranas, lo que se traduce en costos de operación.

4.6.6. Tecnologías de tratamiento de aguas residuales industriales y de proceso con membranas

Las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de aguas residuales industriales se pueden agrupar atendiendo a la *fuerza impulsora* responsable del flujo de permeado como se muestra en la Tabla 4.9.



Tabla 4. 9 Tecnologías más utilizadas tomando en cuenta la fuerza impulsora.

Tecnologías	Fuerza impulsora
Microfiltración (MF)	diferencia de presión transmembrana
Ultrafiltración (UF)	
Ósmosis inversa (RO)	
Nanofiltración (NF)	
Electrodialisis (ED)	diferencia de potencial eléctrico transmembrana

Fuente: (Cheremisinoff, 2001)

La naturaleza de la membrana modificará las velocidades de paso de los sustancias disueltas en el agua, a través de ella como se muestra en la figura 4.11, consiguiendo de esta forma un flujo de permeado con una concentración de contaminantes que cumpla las normativas del uso que se le pretenda dar y, en el caso de la filtración tangencial, un flujo de retenido con una alta concentración de contaminantes que será necesario tratar antes de su vertido.

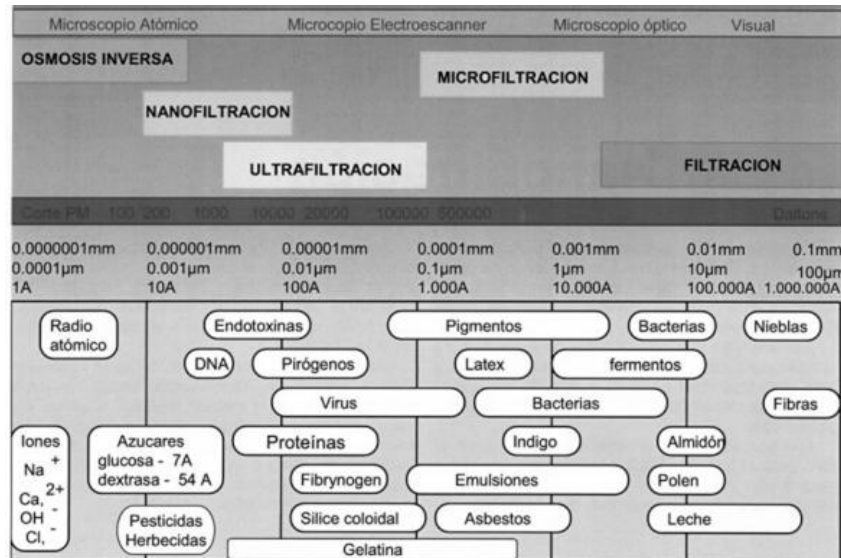


Figura 4. 11 Clasificación de las membranas dependiendo tamaño relativo del material a filtrar.(Hector, 2007)

- **Microfiltración (MF) y Ultrafiltración (UF)**

En estas dos tecnologías las membranas actúan como tamices moleculares. La relación tamaño de sustancias contaminantes/distribución de tamaño de poros permite la exclusión de contaminantes en el permeado. Así, las sustancias mayores que el mayor tamaño de los poros serán totalmente rechazadas por la membrana, y las sustancias cuyo tamaño esté comprendido entre el mayor y menor tamaño de poros serán parcialmente rechazadas.

Aunque los procesos de ultrafiltración y microfiltración se basan en el mismo principio que la filtración clásica: separación mecánica de partículas mediante un tamiz, hay que resaltar que ésta solo es aplicable a suspensiones, mientras que en microfiltración y



ultrafiltración, la exclusión de partículas por la membrana tiene lugar en el caso de dispersiones coloidales y soluciones. El flujo de permeado (J_w) se estima a partir de la ecuación de Poiseuille.

$$J_w = \frac{\varepsilon d^2}{32\mu L} \Delta p \quad \text{Ec. 4. 5 (Cussler, 1997)}$$

Siendo Δp la diferencia de presión transmembrana, d el diámetro del poro, μ la viscosidad del filtrado, L la longitud del poro y ε la porosidad de la membrana. Según la relación de diámetros medios de poros, MF (0.001mm) 100 veces mayor que UF (0.0001mm), los caudales de filtrado por unidad de presión pueden tener una gran variación, lo que condicionará el uso industrial de estas tecnologías.

El transporte de las sustancias, i , a través de la membrana es debido al flujo convectivo (J_i) por el interior de los poros. La estimación de este flujo puede realizarse mediante la ecuación de Darcy (Cussler, 1997).

$$J_i = KC_i \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad \text{Ec. 4. 6 (Cussler, 1997)}$$

Siendo $\Delta p/\Delta x$ el gradiente de presión transmembrana, Δx , la anchura de la membrana, C_i , la concentración de sustancia i en el medio y K un coeficiente que tiene en cuenta las características de la membrana.

4.6.7. Microfiltración (MF)

La microfiltración utiliza valores de diferencia de presión transmembrana comprendidos en el intervalo 99.9-499.9 kPa, pudiendo separar tamaños de partículas dentro del rango: 0.0001 mm - 0.001 mm, de distinta naturaleza: sólidos suspendidos, partículas finas y algunos coloides.

Se utilizan membranas microporosas del tipo *filtro profundo* dispuestas en cartuchos, que se instalan en línea y del tipo *tamiz*, que se disponen en diferentes configuraciones y que operan en la forma filtración tangencial. Para las aplicaciones industriales, las membranas de microfiltración se fabrican con polifluoruros de polivinilideno, poliamidas, poliolefinas y materiales cerámicos.

En la Tabla 4.10 se resumen las características de las operaciones que utilizan este tipo de membranas.

Tabla 4. 10 Características de las operaciones que utilizan membranas microporosas.

Microfiltración en línea	Microfiltración tangencial
Bajos costos de capital	Altos costos de capital



Microfiltración en línea	Microfiltración tangencial
Altos costos de operación: las membranas deben reemplazarse después de cada proceso y disponerse para su gestión	Bajos costos de operación: las membranas pueden prolongar su vida de utilización mediante un programa adecuado de limpieza
Operaciones simples: no hay partes móviles de elección en el caso de efluentes con baja concentración de partículas: la sustitución de las membranas se incrementa con el aumento de la concentración de partículas en la alimentación	Operaciones complejas: se requieren ciclos de limpieza de elección en el caso de efluentes con alta concentración de partículas: costos relativamente independientes de la concentración de partículas en el efluente que se desea tratar
Aplicaciones representativas: · Esterilización por filtración · Clarificación y esterilización de cerveza	Aplicaciones representativas: · Recuperación y reciclado de microorganismos en los reactores biológicos de membranas · Depuración de agua con dispersiones coloidales de aceites

Fuente: (Baker, 2004)

Aplicaciones

La microfiltración es una tecnología plenamente consolidada en industrias como la *farmacéutica*: esterilización del agua para fabricación de soluciones, industria de *componentes electrónicos*: eliminación de microcontaminantes de aguas de proceso, y *alimentación*: esterilización de vinos y jugos de frutas.

Desde 1990 la microfiltración/ultrafiltración se está utilizando como sistema de eliminación de microorganismos en el tratamiento de aguas de consumo (Baker, 2004). En esta aplicación se emplean módulos de membranas de tipo fibra hueca.

En la Tabla 4.11 se muestran los volúmenes de filtrado por m² de membrana habitual de estas aplicaciones:

Tabla 4. 11 Volúmenes de filtrado por m² de membrana.

Procedencia	Volumen filtrado (m ³ /m ²)
agua de pozo	1000
agua de proceso i. electrónica	500
agua de consumo	200
vino	50
agua de proceso i. farmacéutica	50 - 10
jugos de frutas	2
sueros (7 % de proteína)	0.6

Fuente: (Bennett, 2005)



Otros campos donde se espera que esta tecnología tenga un importante desarrollo es en la industria de la *alimentación*, como sustituto de los filtros de arenas de diatomeas, o como tratamiento terciario en los procesos de tratamiento de aguas residuales. La aplicación de la microfiltración estará condicionada al desarrollo de sistemas de *filtración tangencial* que permitan una mayor duración de las membranas y el tratamiento de flujos de agua con una mayor concentración de contaminantes.

4.6.8. Ultrafiltración (UF)

La ultrafiltración utiliza diferencias de presión transmembrana de 99.9-799.8 kPa, con un intervalo de tamaño de poro de $1E^{-6}$ - $1E^{-4}$ mm, pudiendo realizar separaciones de micro solutos como coloides y macromoléculas. La forma habitual de clasificar estas membranas es mediante el *peso molecular de corte (cut-off Mw)*, definido como el peso molecular de las proteínas, de tipo globular, que la membrana puede separar en un 90 % (Baker, 2004). El intervalo de pesos moleculares de corte de las membranas de ultrafiltración es de 10 kDa - 900 kDa.

A la hora de elegir la membrana más adecuada, además del peso molecular de corte, hay que tener en cuenta ciertas características físicas de las macromoléculas como linealidad y rigidez. Macromoléculas lineales y flexibles pueden atravesar membranas de peso molecular de corte muy inferior a su peso molecular. Así, cadenas lineales de dextrano de 100 kDa de peso molecular medio, pueden atravesar membranas de peso molecular de corte inferior a 35 kDa. El pH del medio es otro factor que también puede modificar el proceso de ultrafiltración. Los ácidos poliacrílicos, a valores de pH 5 y superiores, se encuentran ionizados, formando estructuras rígidas que se repelan entre sí y que son fácilmente rechazados por membranas de ultrafiltración. Sin embargo, a valores de pH 3 o inferiores dejan de estar ionizados, adoptando una conformación más flexible que pueden atravesar la membrana y esto dificulta su proceso de separación (Baker, 2004).

Las membranas más utilizadas son las anisótropas de tipo Loeb - Sourijan, donde una delgada capa de poros de pequeño diámetro se encuentra unida, sin discontinuidad, a otra capa más gruesa y microporosa. Los materiales habitualmente empleados en la fabricación de este tipo de membranas son: poliacrilonitrilo, polímeros de livinilcloruro/poliacrilonitrilo, polisulfonas, polivinilideno fluoruro, poliamidas aromáticas, acetato de celulosa y materiales cerámicos (óxidos de titanio, aluminio y silicio).

La duración media de las membranas de ultrafiltración es del orden de 2 - 3 años. Las membranas se suelen disponer en módulos de tipo placa-bastidor, tubulares, de membrana enrollada en espiral o de tipo fibra hueca. Los menores costos de los módulos membrana enrollada en espiral o de tipo fibra hueca han desplazado a las demás configuraciones. Sin embargo, en aplicaciones donde existen importantes problemas de ensuciamiento, los módulos tubulares, debido al mayor diámetro de las membranas, son los de elección, pudiendo en este caso compensar, su mayor coste y mayor consumo de energía, los costos de operación debido a la limpieza y reposición de membranas. Los



módulos tipo placa-bastidor pueden ser una opción a los módulos tubulares, menos cara pero con mayores problemas de ensuciamiento.

Debido a que mediante la *UF* se separan partículas relativamente grandes: macromoléculas y coloides, con valores de coeficientes de difusión (D_i) pequeños, los valores de C_{im}/C_{ib} pueden estar comprendidos entre 20 - 50, lo que significa que puede llegarse a altos valores de polarización de la concentración, creándose un gel adyacente a la membrana que puede reducir en segundos el flujo de permeado de $1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ min}$, para el agua limpia, a $0.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ min}$ en el caso de una dispersión coloidal.

La eliminación de las sustancias que habitualmente ensucian las membranas de ultrafiltración: restos de dispersiones coloidales y materiales gelatinosos, se lleva a cabo mediante ciclos de limpieza con una frecuencia y duración que dependerá de la operación de separación que se esté llevando a cabo. Las etapas de un ciclo de limpieza estándar podrían ser:

- a) Enjuagados de las membranas con agua caliente y alta velocidad de flujo.
- b) Lavado con ácido o base, dependiendo de la naturaleza de la membrana.
- c) Lavado del sistema con un detergente en caliente.
- d) Enjuagado del sistema con agua para eliminar los restos de detergente.

Aplicaciones

Los costos de capital y de operación de *UF*, son todavía demasiado altos para que pueda aplicarse como única tecnología de tratamiento de grandes caudales de agua residual, pero si tiene ya un importante campo de aplicación, en combinación con otras tecnologías, como es el caso de los reactores biológicos de membrana o como pretratamiento en los procesos de *RO*.

Como única tecnología se utiliza en el tratamiento de efluentes de aguas residuales de $2.5 - 25 \text{ m}^3/\text{día}$ (Mir et al., 1977), sobre todo en aquellos casos como el tratamiento del agua caliente y recuperación de proteínas en la industria de la alimentación; recuperación de partículas de pintura del agua de los procesos de pintado de piezas industriales; recuperación de polímeros sintéticos en la industria textil; recuperación de aceites presentes en las aguas de proceso de la industria metalúrgica, etc.; donde se plantea el doble objetivo de recuperar un producto valioso y/o reutilizar el agua.

Los costos de capital y de operación, para este tipo de plantas, se estiman en $0.5 - 1.25 \text{ US\$/L/día}$ y $0.75 - 1 \text{ US\$/L/día}$, respectivamente (Baker, 2004). En la Tabla 4.12 se muestra la distribución media porcentual de los costos de capital y de operación de un proceso de *UF*.



Tabla 4. 12 Distribución media porcentual de los costos de capital y de operación de un proceso UF.

Costos de capital	%
Bombas	30
Módulos de membranas	20
Estructuras	10
Tuberías y válvulas	20
Sistema de control	20
Total	100
Costos de operación	
Sustitución de membranas	30 -50
Limpieza	10-30
Energía	20 - 30
Mano de obra	15
Total	100

Fuente: (Baker, 2004)

Según los objetivos que se pretendan, el ahorro debido al tratamiento de las aguas residuales por UF se puede estimar en:

- **Reutilización de agua**, reducción del costo del consumo de agua de la red municipal de abastecimiento de 0.25 - 0.5 US\$/m³ de agua reutilizada (Baker, 2004).
- **Tratamiento de agua caliente**, en aguas de estas características, donde la temperatura puede ser de hasta 50 °C, es posible el tratamiento por UF sin tener que enfriarla previamente. El ahorro puede ser de 1 US\$/m³ de agua reutilizada (Baker, 2004), ya que además del ahorro en energía, los menores problemas de ensuciamiento también reducirán los costos por reposición de membranas.
- **Reducción de costos de tratamiento de efluentes industriales**, la reutilización del agua evita, en gran parte, el vertido de efluentes a la red pública de saneamiento y, en la misma medida, los costos de tratamiento relativos al cumplimiento de la normativa sobre límites de vertido. Tomando como base las industrias de alimentación y de automoción (pintado de carrocerías de coches) el ahorro se puede estimar en 0.25 - 2.5 US\$/m³ de agua reutilizada, respectivamente.
- **Recuperación de productos**, la UF permite la recuperación de productos valiosos que pueden reciclarse en el proceso de producción. La influencia de esta aplicación en la economía del proceso, dependerá del valor y cantidad del producto recuperado.

La utilización de la tecnología de UF a mayor escala está condicionada por los altos costos de operación debido a los problemas de ensuciamiento de las membranas. El desarrollo de módulos de membranas tipo fibra hueca 2-3 mm de diámetro (capilares), que pudieran operar con caídas de presión de 519.9-699.8 kPa, con el objetivo de reducir los costos de



energía y estabilizar los flujos de permeado, es una de las condiciones que ampliaría las posibilidades de aplicación de esta tecnología.

4.6.9. Aplicación de la ultrafiltración para remoción de aceites

En los últimos años se han realizado varias investigaciones respecto a la utilización de membranas de ultrafiltración en la remoción de aceite en aguas residuales industriales incluyendo la industria petrolera; debido a que el tratamiento de estas aguas es ineficiente produciendo grandes cantidades de lodos peligrosos provenientes de procesos convencionales, generando de esta manera altos costos de eliminación. Actualmente las investigaciones arrojan excelentes resultados ante esta tecnología, manejando una combinación de sistemas híbridos con sistemas convencionales de tratamiento químico para la reducción de lodos residuales dentro de una refinería (Cheryan, 1998).

Otra aplicación de las membranas de ultrafiltración es la remoción de turbides (coloides) y de sólidos suspendidos por medio membranas de ultrafiltración de polivinilpiridona (PVP) teniendo una remoción del 98% en coloides y una remoción del 30% de sólidos suspendidos totales, otra de las ventajas de este tipo de membranas es el bajo grado de incrustaciones en la membrana, debido a la relación de flujo de alimentación vs presión transmembrana, determinando de esta manera el mejor tratamiento de limpieza química por medio del ácido cítrico e hidróxido de sodio (Teodosiu, 1999).

Otra aplicación es la utilización de membranas de ultrafiltración de poliacrilato de nitrilo en combinación de polióxido de etileno (copolímero) y membranas de combinación PAN/PAN-g-OPE para la remoción de grasas y aceites en la refinería con un alto grado en la eficiencia de remoción, sin generar grandes cantidades de incrustaciones, obteniendo de esta manera periodos largos en la duración de la membrana y una disminución en el gasto económico debido a la limpieza química de la membrana (Ayse Asatekin and Dannem, 2009).

Por otra parte la ultrafiltración se utiliza para generar una mejor calidad de agua, ésta a su vez puede tener un reuso ya sea en la misma industria o en la agricultura por medio de un proceso MBR (Defrance, 1999) o una simple ultrafiltración (Guey, 2006). Una parte importante en este proceso es la concentración de aceite en el efluente, esto depende del material, el tamaño de poro de la membrana y de las condiciones de operación, obteniendo una concentración de aceite de 10 mg/L con una membrana de material polisulfónico (Chakrabarty, 2008).

Actualmente ya existen membranas de ultrafiltración para manejar flujos de alimentación altos y al mismo tiempo una remoción eficaz, este tipo de membranas son de poliacrilato de nitrilo con un injerto en forma de gel de glicol de polietileno u otros hidrogeles para el mejoramiento de la función de la membrana (Ayse Asatekin, 2007) mejorando el problema de la incrustación de las membranas.

Parte importante también es la combinación de tratamientos de osmosis inversa y membranas de ultrafiltración para la obtención de una mejor calidad de agua, para un



reuso (Mohammadi, 2010), obteniendo una eficiencia en los parametros COT, SST y DBO entre el 95% y 98%.

Existen grandes aplicaciones e investigaciones que siguen buscando condiciones óptimas para cierto tipo de membranas (material y resistencia de la membrana), para en algún futuro sean procesos eficientes y rentables para su uso en el area industrial y conurbada.

4.7. Diseño Experimental

Una parte esencial en el estudio de un experimento es el diseño experimental ya que con el uso de esta herramienta matemática se planea la forma en que se va llevar a cabo el experimento tomando en cuenta las variables involucradas y la influencia de ellas en el experimento, el número de muestras a tomar, etc. Existen varios tipos de diseños experimentales en este apartado se mencionan los utilizados en esta experimentación:

Cuadrado Latino:

Este diseño se utiliza para conducir experimentos en condiciones heterogéneas donde las propiedades cambian en dos direcciones como ocurre en la toma de muestras para análisis de laboratorio.

En el diseño en cuadrado latino (DCL) se controlan dos factores de bloque y se estudia un factor de tratamientos, por lo que se tiene cuatro fuentes de variabilidad que pueden afectar la respuesta observada, estas son: Tratamientos, Factor de bloque I (columnas), Factor de bloque II (renglones), Error aleatorio.

Se llama cuadrado latino por dos razones, es un cuadrado debido a que tiene la restricción adicional de que los tres factores involucrados se prueban en la misma cantidad de niveles; se utilizan letras latinas para denotar a los tratamientos o niveles del factor de interés.

En conclusión cuando dos factores interaccionan y el efecto de uno de ellos depende del nivel en que se encuentre el otro, esto implicaría la interpretación del resultado de la comparación de los métodos, ya que debido a la interacción puede ocurrir que el mejor método no lo sea con todos.

En nuestra experimentación de las pruebas de Floculación-DAF se utilizó un diseño cuadrado latino 3x3 debido a la cantidad de factores que se tenían, es decir 3 factores en tres niveles, ayudándonos de esta manera a no realizar una gran cantidad de pruebas, sino solo las concisas minimizando el error en la experimentación.

Factorial:

El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores. Los diseños



factoriales se emplean en todos los campos de la investigación, son muy útiles en investigaciones exploratorias en las que poco se sabe acerca de muchos factores.

Los factores pueden ser de tipo cualitativo (*maquinas, tipo de material, etc.*) o de tipo cuantitativo (*humedad, temperatura, velocidad, presión, etc.*). Para estudiar la manera en que influye cada factor sobre la variable respuesta es necesario elegir al menos dos niveles de prueba para cada uno de ellos. Con el fin de correr aleatoriamente todas las posibles combinaciones que pueden formarse con los niveles de los factores a investigar.

El *arreglo factorial* es el conjunto de puntos experimentales o tratamientos que pueden formarse considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores. En nuestra experimentación de las pruebas de membranas externas se utilizó un diseño factorial 2^2 debido a los dos factores y 2 la variación de solo niveles, de esta manera obteniendo el cambio detallado de cada uno de nuestros factores.

El *efecto de un factor* se define como el cambio observado en la variable de respuesta debido a un cambio de nivel de tal factor. Los efectos principales son los cambios en la media de la variable de respuesta que se debe a la acción individual de cada factor.



5. METODOLOGÍA

El agua residual aceitosa utilizada como modelo en este estudio provino del efluente de los separadores primarios tipo API en una Refinería. Se realizaron pruebas de microfiltración y ultrafiltración con esta agua pero se observaron problemas de ensuciamiento de las membranas en un tiempo muy corto. También se realizaron pruebas de desestabilización de la emulsión en el efluente de los API y se observó que los flóculos aceitosos se adherían a las membranas y provocan problemas de colmatación similares. Por lo anterior se decidió realizar la separación con membranas una vez aplicados los procesos de desestabilización de la emulsión y separación mediante flotación con aire disuelto (floculación-DAF) al efluente del API. Para encontrar las mejores condiciones de operación del sistema se realizó el estudio experimental del sistema floculación-DAF. Después de esto se procedió a la investigación del proceso de ultrafiltración aplicado al efluente del sistema floculación-DAF.

5.1. Instalaciones experimentales

5.1.1. Ultrafiltración y microfiltración con membrana externa

La separación de aceite se realizó en 2 módulos de filtración con membranas, en el primer módulo se utilizó una membrana externa de ultrafiltración y otra de microfiltración, con el objetivo de comparar la calidad del permeado debido a la diferencia de tamaño de poro de las 2 membranas. En el segundo módulo experimental se utilizó una membrana sumergible de ultrafiltración con el objetivo de comparar la calidad del permeado con la del permeado obtenido con el uso de la membrana externa de ultrafiltración. Las características de las membranas usadas se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Características de las membranas.

Características	Tipo de Membrana		
	Microfiltración Externa	Ultrafiltración Externa	Ultrafiltración Sumergida
Diámetro interior (mm)	0.7	0.7	1
Diámetro exterior (mm)	1.3	1.3	1.5
Tamaño de corte molecular (Da)	1*	5,000	10,000
Área de filtración, (m ²)		0.02	0.042
Longitud del módulo (mm)	102	102	300
Material de la membrana	PVDF	PVDF	Polisulfona
Material del cartucho	Polisulfona	Polisulfona	-
Potting	Resina epoxy	Resina epoxy	Resina epoxy
Temperatura máxima (°C)	40	50	70
Rango de pH	2-10	2-10	2-10

* Tamaño de poro en μ .



El esquema del módulo experimental con membrana externa se presenta en la Figura 5.1. Se utilizó una membrana de ultrafiltración de PVDF con un diámetro interno 0.7 mm, con un área de 0.02 m², un tamaño de corte molecular de 5,000 Da y una longitud de 102 mm. A su vez también se utilizó una bomba peristáltica digital SciLog Modelo FilterTec con un manómetro y un transductor digital conectado a una computadora para registrar datos de presión y flujo en tiempo real y mantener la presión de alimentación controlada (PC). En la serie experimental con membrana de microfiltración se utilizó el mismo sistema, cambiando solo el módulo de las membranas. En esta serie se utilizó una membrana de microfiltración de PVDF con un diámetro interno 0.7 mm, un tamaño de poro de 1 μ y una longitud de 102 mm.

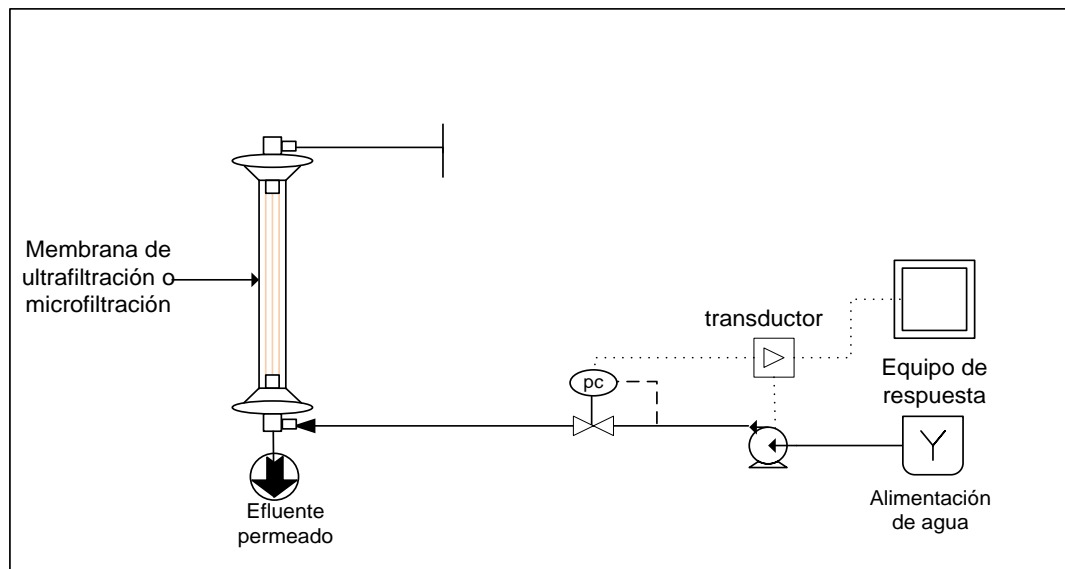


Figura 5. 1 Modulo experimental con membrana externa.

5.1.2. Ultrafiltración con membrana sumergida

En la Figura 5.2 se presenta el esquema del módulo experimental para la realización de las pruebas con membrana sumergida. Se utilizó una membrana de ultrafiltración de Polisulfona con un diámetro interno 1 mm, con un área de 0.042 m², un tamaño de corte molecular de 10,000 Da y una longitud de 300 mm. A su vez también se utilizó una bomba de diafragma, una bomba peristáltica y un reactor de acrílico con un volumen útil de 8L con 2 válvulas solenoides conectadas a un temporizador para controlar el paro y arranque de la bomba de succión y la de retrolavado, controlando la presión de succión y alimentación por medio del control de presión (PC).

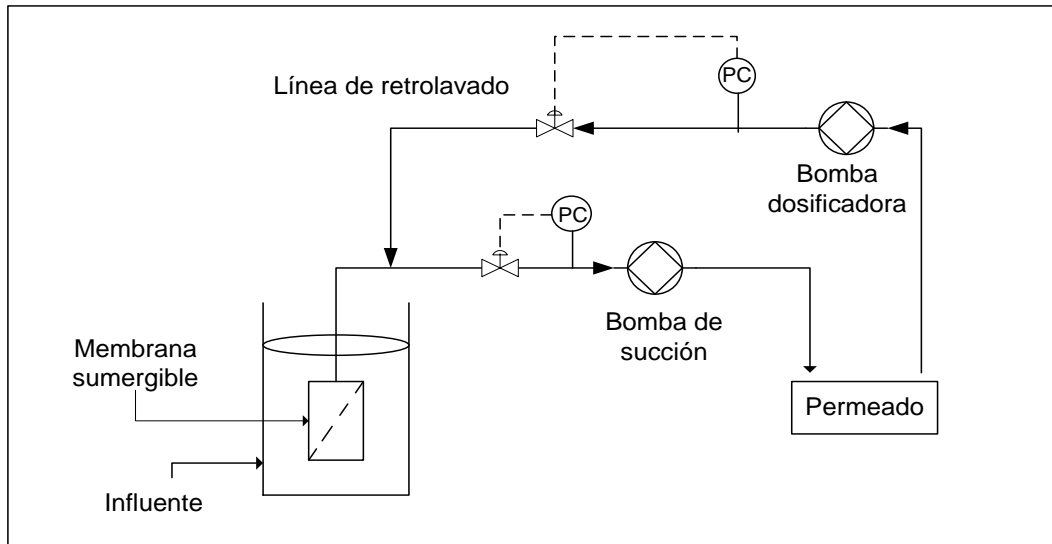


Figura 5. 2 Módulo de membrana sumergible de ultrafiltración.

5.1.3. Floculación y DAF

El esquema del sistema experimental para el estudio del proceso floculación seguido por DAF se presenta en la Figura 5.3. La unidad de flotación por aire disuelto (DAF) consiste de un tanque de saturación (saturador) de agua y una celda de flotación. El tanque de saturación está construido de acero inoxidable con un volumen de 3 L. El saturador consta de 4 válvulas, una donde se ingresa el aire a alta presión que se conecta al compresor por medio de una manguera, otra donde ingresa el agua a saturar, una válvula de alivio y una válvula para la descarga del agua saturada, la cual pasa a través de una manguera a la celda de flotación. En la tapa del saturador se instaló un manómetro para la medición de la presión. La celda de flotación está construida de vidrio y tiene 8.5 L de volumen útil. En la parte superior del tanque de flotación se instaló un agitador mecánico con el objeto de realizar la mezcla rápida y lenta para llevar a cabo el proceso de coagulación-floculación.

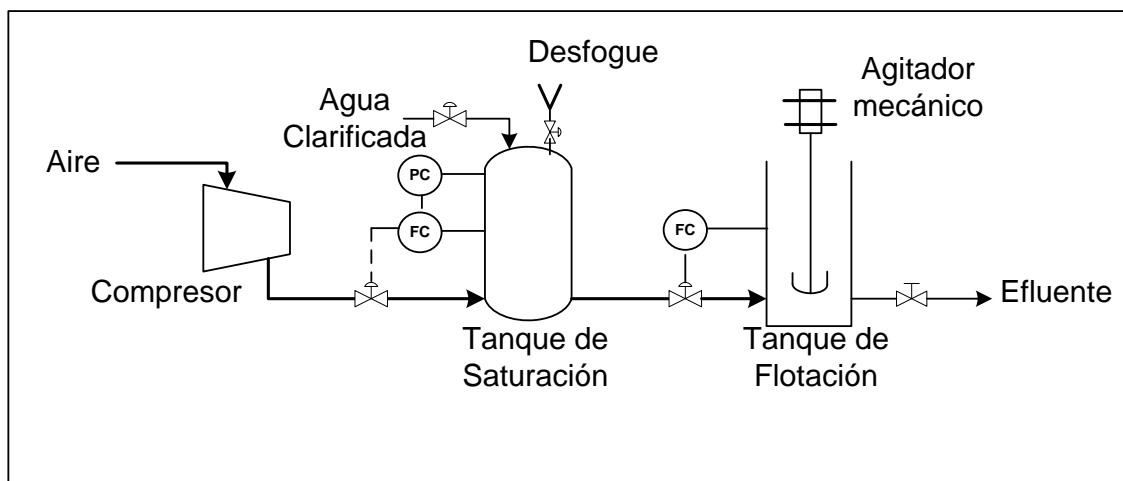


Figura 5. 3 Esquema del sistema experimental para el estudio del proceso floculación-DAF.



5.2. Procedimiento y diseño experimental

5.2.1. Floculación y DAF

El proceso de floculación-DAF se llevó a cabo en la planta piloto del IMTA en el Edo. de Morelos. Se realizaron pruebas de tratabilidad variando en tres niveles: la presión en el saturador (P), la relación de recirculación ($R=Q_r/Q_i$) y el tiempo de residencia hidráulica (TRH) en el tanque de flotación. Los parámetros y los niveles de variación se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5. 2 Pruebas de tratabilidad floculación-DAF.

Factores	Niveles		
	1	2	3
Presión en el saturador (kPa)	97.9	146.9	195.8
Presión en el saturador (atm)	1	1.5	2
Relación de recirculación ($R= Q_r/Q_i$)	0.1	0.2	0.3
TRH en la celda de flotación (min)	15	20	25

Q_r es el caudal del flujo de recirculación.

Q_i es el influente al tanque de flotación.

Procedimiento

1. Se usaron cantidades de 5 L de agua residual efluente de los separadores API-4 de la refinería, para llevar a cabo la desestabilización de la emulsión usando el floculante catiónico LACKFLOC C-5100 con una dosis de 88 mg/L, equivalente a 0.5 ml del producto (emulsión) en 1 L de agua residual por tratar^(Tesis de Montalvo, 2011).
2. Se colocó el agua residual efluente de los separadores API-4 en la columna de vidrio denominada tanque de flotación, la cual se usó tanto para realizar de forma preliminar la floculación del agua, como para realizar después la flotación. Al agua residual efluente de API-4 se le adicionó el agente químico (LACKFLOC C-5100). Después en la misma columna se aplicó mezcla rápida (150 rpm) durante 3 minutos y mezcla lenta (20 rpm) durante 15 minutos.
3. Tres minutos antes de que terminara la mezcla lenta, 3 L de agua aceitosa efluente de AP-4 previamente clarificada (paso 1y 2) se colocaron dentro del tanque de saturación inyectando aire a una determinada presión durante 3 min.
4. La etapa subsiguiente fue la inyección de un volumen previamente definido de agua saturada con aire (reciclo) en la columna de flotación. Para esto se para el mezclado y a través de una válvula en el fondo de la columna de flotación se inyecta el agua saturada con aire. En este punto ocurrió la despresurización y la generación de pequeñas burbujas de aire en el agua que se adherían a los flóculos aceitosos y que incrementaron la velocidad de flotación a la superficie.
5. Una vez mezclada el agua saturada (reciclo) con el agua procesada químicamente dentro de la celda de flotación, se esperó un determinado tiempo igual al tiempo de residencia hidráulica (TRH). Posteriormente, se tomaron muestras para su posterior análisis.



Diseño experimental

En las pruebas de floculación-DAF se usó siempre el mismo floculante (LACKFLOC C-5100) con la misma dosis de 88 mg/L. Para determinar la eficiencia del proceso de flotación por aire disuelto y realizar las pruebas, se utilizó un diseño de cuadrados latinos 3x3, ya que este tipo de diseño permite el análisis de condiciones heterogéneas por medio de la influencia de los factores sin necesidad de realizar todas las pruebas pero manteniendo la propiedad de ortogonalidad de los efectos a estudiar. Los valores de los niveles y los puntos centrales se ordenaron en bloques, después la misma matriz se aleatorizó para ejecutar en ese orden el experimento hasta completar un total de 9 pruebas (Tabla 5.3). Las variables de respuesta fueron los parámetros GyA, DQO, turbiedad, color, SST. También se determinaron pH, temperatura y capa de aceite.

Con base en los resultados obtenidos en estas pruebas se determinaron las mejores condiciones de operación del sistema de floculación-DAF. Estas condiciones fueron usadas para obtener el agua para la realización de los experimentos de ultrafiltración con agua residual aceitosa efluente del tratamiento mediante separación primaria (API)-floculación-DAF.

Tabla 5.3 Ordenamiento aleatorizado de las pruebas DAF.

No. Prueba	F1	F2	F3	Presión (kPa)	R	TRH (min)
8	3	2	1	195.8	0.2	15
3	1	3	3	97.9	0.3	25
2	1	2	2	97.9	0.2	20
6	2	3	1	146.9	0.3	15
4	2	1	2	146.9	0.1	20
5	2	2	3	146.9	0.2	25
1	1	1	1	97.9	0.1	15
7	3	1	3	195.8	0.1	25
9	3	3	2	195.8	0.3	20

5.2.2. Separación de aceite por medio de membranas

Se emplearon dos tipos de agua para cada una de las pruebas. La primera fue el efluente del separador API-4 de la refinería, la segunda provenía del proceso de floculación-DAF aplicado en laboratorio para el tratamiento del efluente del separador API-4.

5.2.2.1. Pruebas con membrana externa

Estas pruebas fueron realizadas dentro de las instalaciones de Pall Corporation en la Ciudad de México. El sistema experimental utilizado se representa en la Figura 5.1. Las pruebas se realizaron variando el tipo de agua y el tamaño de poro de la membrana, manteniendo el proceso a presión constante. Los dos parámetros se variaron en dos niveles, 2 tipos de agua y dos tamaños de poro correspondientes a la clasificación de membrana de ultrafiltración y membrana de microfiltración (Tabla 5.4). Aplicando un



diseño experimental factorial 2^2 teniendo en total cuatro combinaciones de tratamiento. Este tipo de diseño permite el estudio del efecto de cada factor sobre la variable respuesta, así como el efecto de las interacciones entre factores sobre dicha variable obteniendo de esta manera el comportamiento de cada factor en la experimentación.

Tabla 5. 4 Pruebas de tratabilidad módulo externo.

Módulo de membrana externa		
Pruebas	Variables	
	Tamaño de poro	Tipo de agua
1	Ultra	EFL-DAF
2	Micro	EFL-DAF
3	Ultra	EFL-API 4
4	Micro	EFL-API 4

Los parámetros de respuesta fueron: G y A, DQO, SST, Turbiedad, Color determinándose también pH y temperatura del agua.

Procedimiento experimental para las pruebas de ultrafiltración

1. Se colocó la membrana de ultrafiltración en el soporte universal.
2. Se conectó la bomba peristáltica a la membrana y al manómetro.
3. Se colocó agua destilada en un vaso de precipitados de 2,000 mL con una barra magnética poniéndose en agitación.
4. Esta agua se alimentó a la membrana para hacer la limpieza de la misma para retirar el líquido en la que estuvo preservada.
5. Pasado un determinado tiempo de limpieza, se colocó el agua problema en un vaso de precipitados en agitación constante por medio del agitador magnético, y se alimentó a la membrana (flujo directo) por medio de la bomba peristáltica controlando una presión de 27.6 kPa con flujo de 15 mL/min durante un tiempo de 20 min para la regulación del sistema.
6. Una vez regulado el sistema se dejó correr esperando obtener 3.5 L de permeado para el análisis de las muestras (G y A, SST y DQO).
7. Al permeado se le midieron G y A, SST y DQO y los parámetros: Turbiedad, color, pH, SDT, temperatura y conductividad, de acuerdo a la normatividad vigente para las técnicas de medición de los parámetros.
8. Una vez terminada la prueba se dispuso la membrana a la limpieza química (ver Anexo A) para realizar la siguiente prueba.

La segunda prueba se realizó con agua del efluente del API-4 (sin rompimiento de la emulsión) de la refinería llevando a cabo el mismo procedimiento, con excepción del punto 5, ya que la presión de trabajo fue de 15.2 kPa y se cambió la configuración de alimentación a flujo cruzado (ver figura 5.4) teniendo un flujo de 6 mL/min.

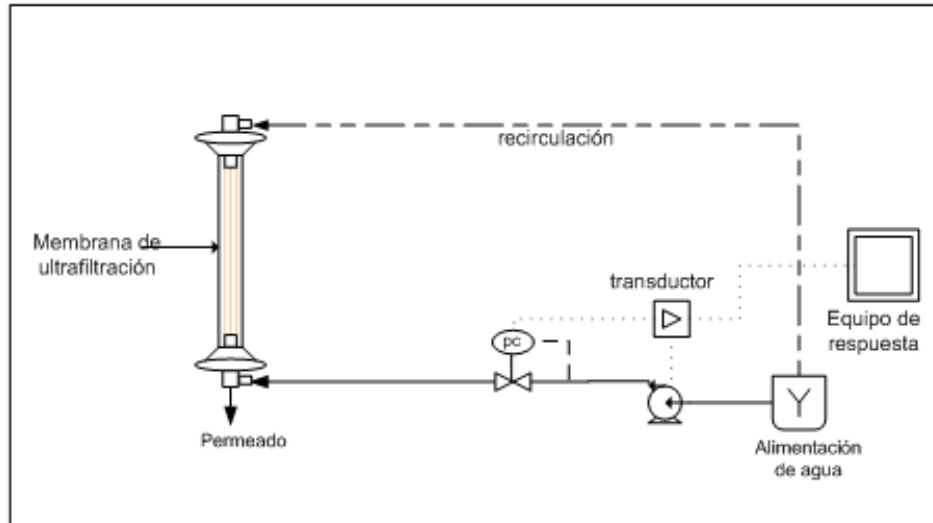


Figura 5. 4 Módulo experimental con membrana externa y flujo cruzado.

Procedimiento experimental para las pruebas de microfiltración

1. Se colocó la membrana de microfiltración en el soporte universal.
2. Se conectó la bomba peristáltica a la membrana y al manómetro.
3. Se colocó agua destilada en un vaso de precipitados de 2000 mL con una barra magnética poniéndose en agitación.
4. Esta agua se alimentó a la membrana para hacer la limpieza de la misma para retirar el líquido en la que estuvo preservada.
5. Pasado un determinado tiempo de limpieza, se colocó el agua problema en un vaso de precipitados en agitación constante por medio del agitador magnético, y se alimentó a la membrana (flujo directo) por medio de la bomba peristáltica controlando una presión de 27.6 kPa con flujo de 11 mL/min durante un tiempo de 20 min para la regulación del sistema.
6. Una vez regulado el sistema se dejó correr esperando obtener 3.5 L de permeado para el análisis de las muestras (GyA, SST y DQO).
7. Al permeado se le midieron G y A, SST y DQO y los parámetros: Turbiedad, color, pH, SDT, temperatura y conductividad, de acuerdo a la normatividad vigente para las técnicas de medición de los parámetros.
8. Una vez terminada la prueba se dispuso la membrana a la limpieza química (ver Anexo A) para realizar la siguiente prueba.

La segunda prueba se realizó con agua del efluente del API-4 (sin rompimiento de la emulsión) de la refinería llevando a cabo el mismo procedimiento, con excepción del punto 5, ya que la presión de trabajo fue de 15.2 kPa y el tipo de filtración fue cambiado por filtración de flujo cruzado y un flujo de 6 mL/min.



5.2.2.2. Pruebas con membrana sumergida

Estas pruebas fueron realizadas en las instalaciones de la Planta Piloto de aguas residuales del IMTA en el Edo. de Morelos, dentro de este módulo se realizaron las pruebas de filtración por membrana sumergible. Se varió el tipo de agua en dos niveles y la presión aplicada a las membranas en tres niveles. Tipo de agua: una fue el efluente de API-4 y la otra fue el efluente que provenía del proceso de floculación-DAF aplicado en laboratorio para el tratamiento del efluente del separador API-4). Para llevar a cabo estas pruebas se realizaron previamente pruebas para la determinación de la presión óptima de trabajo para cada tipo de agua.

Pruebas para la determinación de las presiones críticas y subcríticas

Con la finalidad de seleccionar adecuadamente las presiones a utilizar en las pruebas de ultrafiltración con membranas sumergidas, en el módulo experimental se llevaron a cabo pruebas preliminares con los dos diferentes tipos de agua a utilizar para determinar las presiones críticas y subcríticas para la membrana. Estas pruebas se llevaron a cabo de la siguiente manera:

1. Se colocó agua destilada en el reactor de 8 L, colocando al interior del reactor la membrana para hacer un lavado completo del sistema.
2. Una vez terminado el lavado se enjuagó el reactor y la membrana y se colocó en el sistema de nuevo.
3. Posteriormente se colocaron 7 L de agua del efluente de flotación-DAF en el reactor, por medio de la bomba de diafragma empezó la alimentación en este caso con presión negativa (succión) para tener una alimentación de afuera-dentro.
4. La prueba se inició con una presión de 15.2 kPa midiendo cada 5 min el flujo durante 30 min.
5. Una vez pasado el tiempo a esa presión se fue variando la presión como se muestra en la Tabla 5.5.
6. En cada una de las variaciones de presión se agrega agua de alimentación al reactor para siempre conservar el mismo nivel en el reactor.

Tabla 5. 5 Variación de presión en las pruebas para determinar las presiones críticas y subcríticas para efluente-floculación-DAF.

Nivel	Presión (kPa)
P1	15.2
P2	20.3
P3	30.5
P4	40.6
P5	47.5
P6	61

7. Al término de la última variación de presión se paró el sistema y se procedió al lavado del reactor y de la membrana para posteriormente realizar la siguiente prueba.



Para la segunda prueba se utilizó agua del efluente del separador API-4, el procedimiento que se realizó fue el mismo solo fueron diferentes los valores de las presiones de trabajo como se muestra en la Tabla 5.6.

Tabla 5. 6 Variación de presión pruebas críticas y subcríticas para efluente del separador API-4.

Nivel	Presión (kPa)
P1	25.5
P2	40.6
P3	54.2
P4	64.4

Pruebas de ultrafiltración con membrana sumergida

La primera prueba se realizó utilizando el agua del efluente de floculación-DAF, se utilizaron tres presiones diferentes con la finalidad de observar si existía alguna diferencia entre los parámetros de respuesta (GyA, DQO, SST, turbiedad y color) en los tres permeados obtenidos.

Procedimiento

1. Se lavó el reactor y la membrana al término de cada prueba, realizado esto se colocó el sistema para otra corrida.
2. Se colocaron 7L de agua del efluente de flotación-DAF en el reactor, posteriormente se sumergió la membrana, por medio de la bomba de diafragma empezó la alimentación, en este caso con presión negativa (succión) para tener una alimentación de afuera-dentro.
3. La prueba se inició con una presión de 15.2 kPa manteniendo la presión constante.
4. Una vez en operación, el permeado fue recolectado para el análisis de los parámetros DQO, G y A y SST hasta obtener un volumen de 3.5 L.
5. Una vez que se muestreó a esa presión se varió la presión a 15.2 kPa y después a 30 kPa. En cada una de las variaciones de presión se realizaron retrolavados para evitar el taponamiento de la membrana.
6. Al término de la operación del sistema, se procedió al lavado del reactor y de la membrana para posteriormente realizar la siguiente prueba.

La segunda prueba se realizó con agua del efluente del separador API-4, el procedimiento que se siguió fue el mismo la diferencia es que se trabajó solo con una presión, de 30 kPa, ya que hubo fuertes problemas de colmatación.

5.3. Procesamiento estadístico

Se realizó el análisis estadístico de los datos de las pruebas de Floculación -DAF por medio de gráficos de superficie y el método estadístico ANOVA, usando el software *STATISTICA 8* de acuerdo al diseño ya establecido.



6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1. Floculación -DAF

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de floculación-DAF (Figura 6.1) para la determinación de las condiciones óptimas de trabajo de este sistema y llevar a cabo el tratamiento de agua aceitosa del separador API-4 para las pruebas de ultrafiltración.



Figura 6. 1 Proceso de Floculación-DAF.

En la tabla 6.1 se presentan las características del agua efluente del separador API-4 con la cual se realizó el estudio. Como se puede observar la concentración de G y A fue alta, igual que la DQO y el color.

Tabla 6. 1 Parámetros iniciales del agua del a tratar.

G y A, mg/L	DQO, mg/L	SST, mg/L	Turbiedad, UTN	Color, UC PtCo	pH
54.4	414	120	379	2,630	8.4

En la tabla 6.2 se muestran las características del agua después de los tres tratamientos de Floculación-DAF obtenidos con la aplicación de un TRH de 15 min. Con base en estos resultados se calcularon las remociones por parámetro que se ilustran en la figura 6.2. Como se puede observar la mayor remoción de GyA (de 80%), DQO (de 57%), Turbiedad (de 82%) y Color (de 89%) se obtuvieron con la presión de 195.8 kPa y R de 0.2. La remoción de SST en estas condiciones fue de 42%. Alta remoción de GyA (de 79%) se obtuvo en el experimento con P de 97.9 kPa y R de 0.1, pero las remociones del resto de los parámetros fueron menores., por lo que la influencia de la presión interviene en la aglomeración del aceite en el tanque saturador, debido a esto las mismas remociones de GyA y SST son iguales en presiones baja y altas. La mayor remoción de SST, de 46%, se obtuvo con una presión de 146.9 kPa y una R de 0.3, pero la remoción de GyA fue mucho menor que la obtenida en el experimento con P de 195.8 kPa y R de 0.2.



Tabla 6. 2 Parámetros de respuesta con un TRH en la celda de flotación de 15 min.

Presión del saturador y Recirculación	G y A, mg/L	DQO, mg/L	SST, mg/L	Turbiedad, UTN	Color, UC PtCo
P=97.9 kPa (R = 0.1)	11.26	195	70	76	408
P=146.9 kPa (R= 0.3)	22.7	184	65	70	395
P=195.8 kPa (R = 0.2)	11.1	177	70	68	290

Nota: P-presión, R-recirculación.

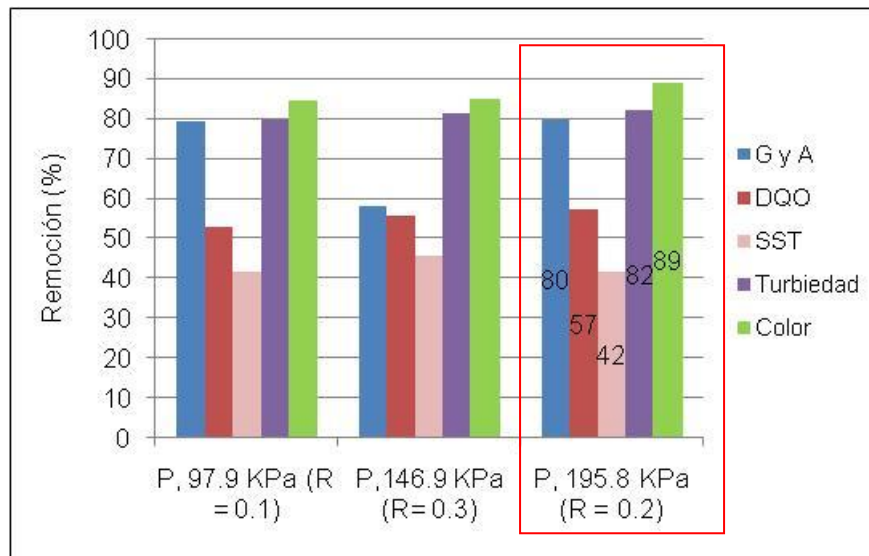


Figura 6. 2 Porcentaje de remoción de los parámetros de respuesta en las pruebas de tratabilidad con un TRH de 15 min.

En la tabla 6.3 se muestran las características del agua después de los tres tratamientos de Floculación-DAF obtenidos con la aplicación de un TRH de 20 min. Realizando el análisis de los parámetros finales a las diferentes presiones de trabajo en el saturador y recirculaciones se determinaron las remociones las cuales se presentan en la figura 6.3. Se observa que los mayores porcentajes de remoción de GyA, DQO, color y SST se obtuvieron con la P de 195.8 kPa y R de 0.3, de 85, 61, 92 y 67% respectivamente. La remoción de Turbiedad en este experimento salió en un 1.3% menor que en los otros dos. La remoción de G y A en el experimento con P de 97.9 kPa y R de 0.2 fue también alto, de 85%, pero la remoción del resto de los parámetros fue menor. Debido a la baja recirculación de aire (baja presurización) en el experimento con una P de 146.9kPa se presenta una deficiencia en la remoción de GyA y DQO.



Tabla 6. 3 Parámetros de respuesta con un TRH en la celda de flotación de 20 min.

Presión del Saturador y Recirculación	G y A, mg/L	DQO, mg/L	SST, mg/L	Turbiedad, UTN	Color, UC PtCo
P=97.9 kPa (R = 0.2)	8	182	60	59	355
P=146.9 kPa (R= 0.1)	38.2	218	45	55	342
P=195.8 kPa (R = 0.3)	8	161	40	60	212

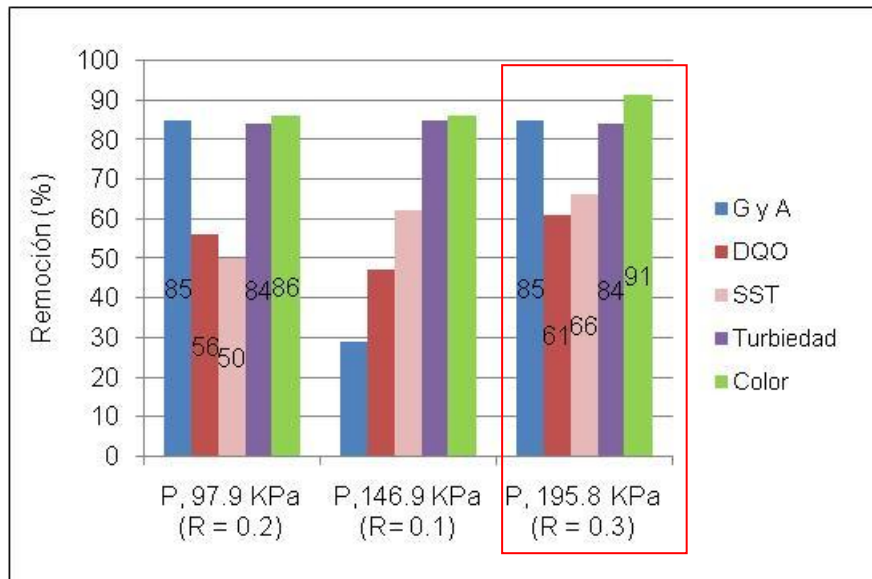


Figura 6. 3 Porcentaje de Remoción de los parámetros de respuesta en las pruebas de tratabilidad con un TRH de 20 min.

En la tabla 6.4 se muestran las características del agua después del tratamiento de Floculación-DAF tomando en cuenta los experimentos con un tiempo de residencia hidráulico de 25 min en la celda de flotación. Las remociones obtenidas se presentan en la figura 6.4. La mayor remoción de G y A y SST de 85 y 54% se determinó en el experimento con P de 195.8 kPa y R de 0.1. Sin embargo, en este experimento la remoción de DQO fue de sólo 51%. En este experimento (P de 146.9 kPa y R de 0.2) la remoción de G y A fue en solo 1% menor, pero fue mayor la remoción de DQO (de 55%). Los SST se removieron en un 50%, en un 4% menos que en el experimento con P de 146.9 kPa y R de 0.2. En el experimento con baja presión y alta recirculación se obtuvo una remoción de DQO muy buena, de 55%, pero la remoción del resto de los parámetros se mantuvo en el mismo rango al de las obtenidas en los otros dos experimentos debido a la existencia del aceite disuelto en el efluente.



Tabla 6. 4 Parámetros de respuesta con un TRH en la celda de flotación de 25 min.

Presión del Saturador y Recirculación	G y A, mg/L	DQO, mg/L	SST, mg/L	Turbiedad, UTN	Color, UC PtCo
P=97.9 kPa (R = 0.3)	27	185	60	64	395
P=146.9 kPa (R= 0.2)	8.85	188	60	57	345
P=195.8 kPa (R = 0.1)	8	204	55	59	369

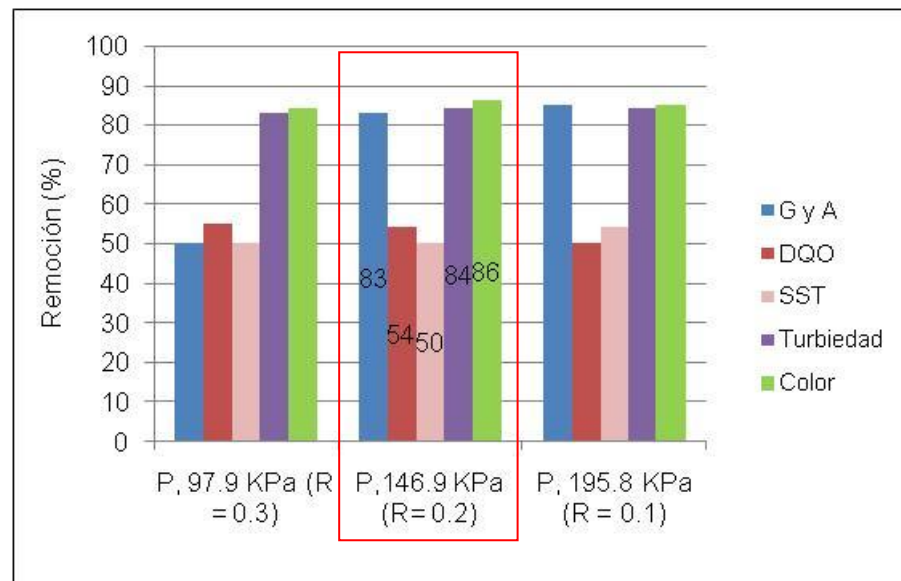


Figura 6. 4 Porcentaje de remoción de los parámetros de respuesta en las pruebas de tratabilidad con un TRH de 25 min.

Analizando los porcentajes de remoción de los parámetros en los tres casos anteriores se seleccionaron los tres mejores resultados los que se presentan en la tabla 6.5. De las tres condiciones de operación presentados, la mejor combinación de parámetros es de P de 195.8 kPa, R de 0.3 y TRH de 20 min ya que se obtuvieron las mejores remociones de todos los parámetros de respuesta.

Tabla 6. 5 Mejores condiciones de operación del sistema floculación-DAF.

Presión del Saturador, kPa	R	TRH, min	%remoción de G y A	%remoción de DQO	%remoción de SST	%remoción Turbiedad	%remoción de Color
195.8	0.2	15	80	57	42	82	89
195.8	0.3	20	85	61	67	84	92
146.9	0.2	25	84	55	50	85	87



Una vez teniendo las condiciones óptimas de operación del sistema se realizó el tratamiento de las aguas aceitosas del API-4 mediante el proceso floculación-DAF para generar el agua modelo para las pruebas con membranas.

6.1.1. Análisis estadístico Floculación-DAF

Una vez obtenidos los datos de las pruebas realizadas para Floculación-DAF se realizó el estudio estadístico por medio de graficas de superficie de respuesta, para observar si en los intervalos de variación de los parámetros Presión, Tiempo de Residencia Hidráulico y Recirculación definidos en la sección anterior, se obtendría la calidad de agua deseada conforme a las variables de respuesta (GyA, DQO, SST, Color y Turbiedad.)

A continuación se presentan el análisis estadístico ilustrando el efecto de las variables de respuesta.

Análisis de la variable de respuesta GyA en el efluente y remoción de GyA

En la figura 6.5 se presenta el comportamiento de la variable respuesta (GyA) dentro de la región experimental, observándose que para obtener una menor concentración de GyA (mg/L) se deben considerar presiones medias, por otra parte analizando la figura 6.6 se muestra que a presiones medias y recirculaciones medias el nivel de GyA disminuye de manera considerable; analizando estas dos situaciones las mejores condiciones para el proceso con el parámetro de GyA es tener condiciones de presión medias y recirculaciones medias. En la Tabla 6.6 se muestra el análisis estadístico de los factores que tienen más afectación en el proceso; analizando los valores de la variable p, se presenta un acercamiento en el factor presión al valor del nivel de significancia del experimento ($\alpha=0.05$) con un valor 0.5876 por lo que se puede decir que existe un mayor efecto en el experimento. Aunque este factor no influye de gran manera, es importante debido al costo que puede generar en el proceso. Así mismo existe un alto porcentaje de variabilidad en la variable respuesta ya que se tiene un valor en coeficiente de determinación (R^2) de 0.7681 y un coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{ajustada}$) con un valor de 0.3044, coexistiendo la presencia de errores aleatorios debido la discrepancia entre los valores medios por lo que el cuadrado medio $MS_{modelo} > MS_{Residual}$.



TRH vs Presión

$$G \text{ y } A \text{ (mg/L)} = -171.9749 + 7.9854 * x + 1.6715 * y - 0.1299 * x * x - 0.0193 * x * y - 0.0046 * y * y$$

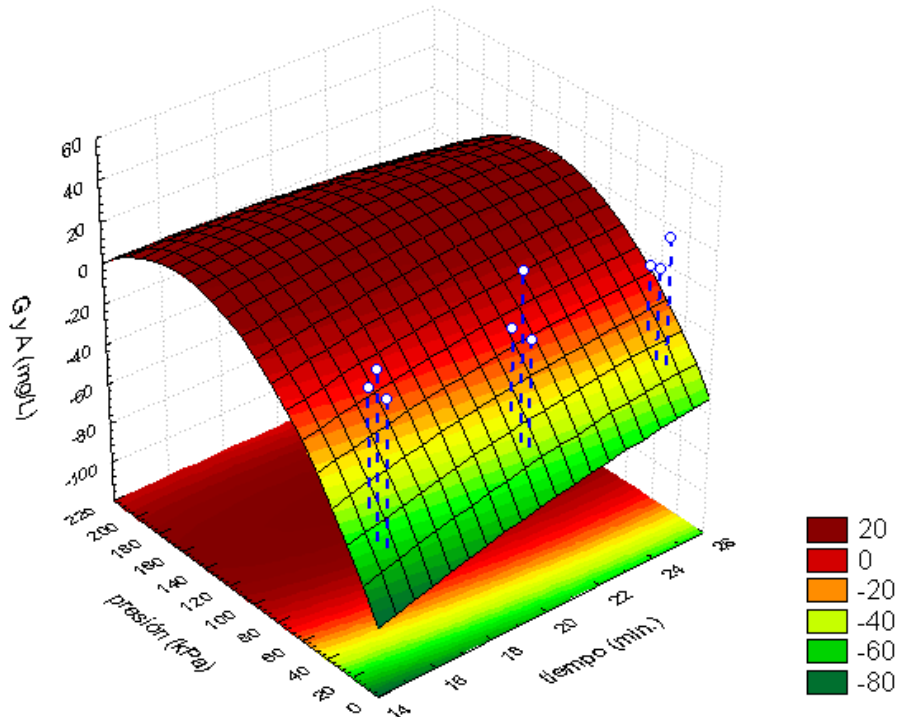


Figura 6. 5 Análisis de la variable GyA (mg/L) vs los factores TRH y Presión.

Presión vs Recirculación

$$G \text{ y } A \text{ (mg/L)} = -57.2005 + 1.4473 * x - 276.4839 * y - 0.0046 * x * x - 0.8047 * x * y + 987.6667 * y * y$$

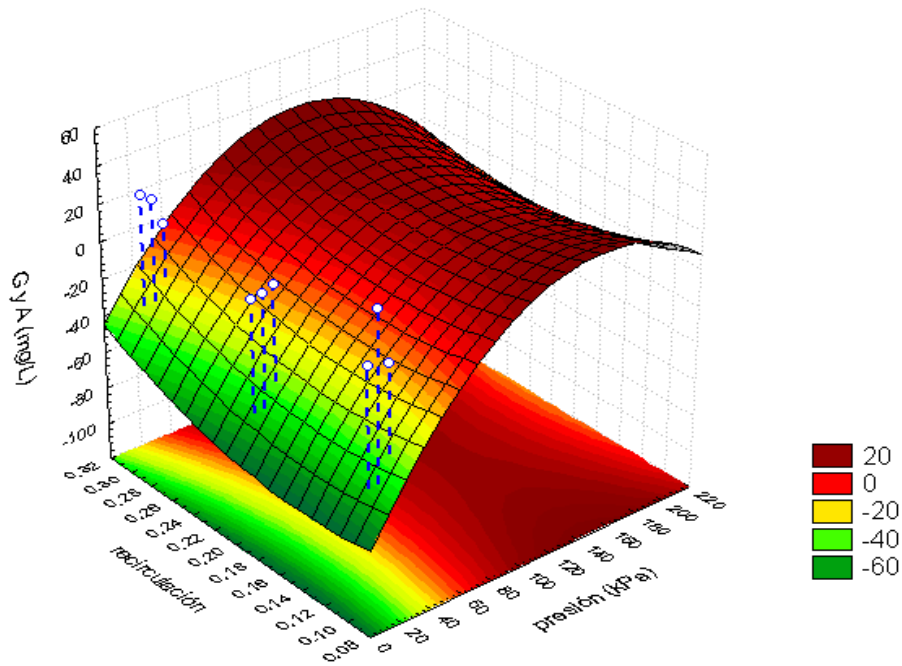


Figura 6. 6 Análisis de la variable GyA (mg/L) vs los factores Presión y Recirculación.



Tabla 6. 6 Regresión Superficial Mixta con el parámetro GyA (mg/L)

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para G y A Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	91.3427	1	91.3427	0.3666	0.5876
recirculación	8.7228	1	8.7228	0.0350	0.8635
tiempo (min.)	3.1167	1	3.1167	0.0125	0.9180
presión (kPa)*recirculación	57.5045	1	57.5045	0.2308	0.6638
presión (kPa)*tiempo (min.)	27.5544	1	27.5544	0.1106	0.7613
recirculación*tiempo (min.)	17.3916	1	17.3916	0.0698	0.8087
Error	747.4196	3	249.1398		

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
G y A (mg/L)	0.87645	0.76816	0.30448	2476.4305	6	412.7384	747.4196	3	249.1398	2	0.3638

En la figura 6.7 se ilustra el comportamiento de la variable %remoción GyA, observándose que para obtener una mayor remoción de GyA se deben considerar recirculaciones medias y tiempos de retención hidráulica bajos o altos, por lo que analizando las mejores condiciones para el proceso con el parámetro % remoción GyA se pueden considerar tiempos medios y recirculaciones medias obteniendo de esta manera una remoción alrededor del 78%. En la Tabla 6.7 se muestran el análisis estadístico de los factores que tienen más afectación en el proceso, como se puede observar en los valores de p el factor tiempo tiene un mayor efecto en el experimento, ya que su valor de 0.4209 es cercano al valor del nivel de significancia del experimento ($\alpha=0.05$); por lo que este factor es primordial para definir las mejores condiciones del experimento; así mismo es importante debido a que el tamaño del equipo depende de TRH y puede generar un incremento en el costo del proceso. También se puede observar que hay un porcentaje significativo de variabilidad en % de remoción de GyA ya que se tiene un valor en coeficiente de determinación (R^2) de 0.9422 y un coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{ajustada}$) con un valor de 0.8267 coexistiendo la presencia de errores aleatorios debido la discrepancia entre los valores medios por lo que el cuadrado medio $MS_{modelo} > MS_{residual}$.



TRH vs Recirculación

$$\% \text{remoción GyA} = 72.6889 - 8.0833 * x + 863.6667 * y + 0.2387 * x * x - 6.95 * x * y - 1813.3333 * y * y$$

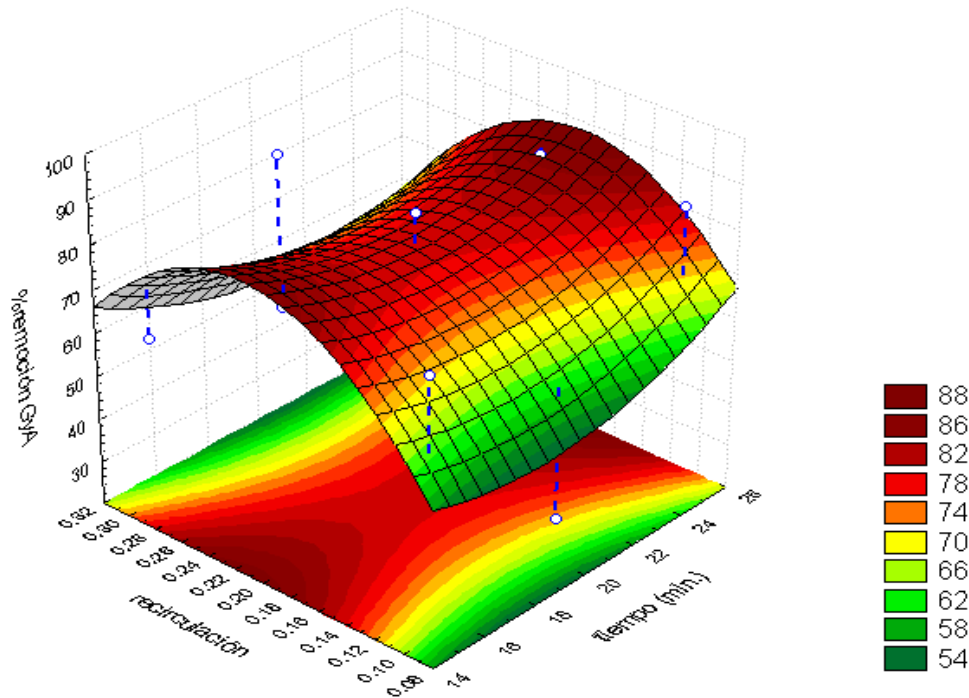


Figura 6. 7 Análisis del parámetro % de remoción de GyA vs los factores TRH y Recirculación.

Tabla 6. 7 Regresión Superficial Mixta con el parámetro % de remoción de GyA.

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para %Remoción Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	67.6178	1	67.6178	0.0727	0.8049
recirculación	4.3823	1	4.3823	0.0047	0.9496
tiempo (min.)	804.5150	1	804.5150	0.8653	0.4209
presión (kPa)*recirculación	371.1413	1	371.1413	0.3992	0.5724
presión (kPa)*tiempo (min.)	94.9749	1	94.9749	0.1022	0.7702
recirculación*tiempo (min.)	354.5224	1	354.5224	0.3813	0.5806
Error	2789.1243	3	929.7081		

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción GyA	0.9707	0.9422	0.8267	45496.575	6	7582.7621	2789.1243	3	929.7081	8.1561	0.0566

Análisis de la variable DQO y su remoción

En la figura 6.8 se ilustra el comportamiento de la variable respuesta (DQO) dentro de la región experimental, observándose que para obtener una menor concentración de DQO (mg/L) se deben considerar presiones bajas y tiempos de retención hidráulica altos. Tomando en cuenta la variación de concentración de DQO es conveniente considerar presiones bajas y tiempos medios para de esta manera no afectar el proceso en base a los costos. El análisis estadístico se presenta en la Tabla 6.8 donde se muestran los factores que



tienen más afectación en el proceso. Analizando los valores de p: el tiempo es uno de los efectos principales que intervienen en el experimento debido a su valor de 0.0426 el cual está por debajo del nivel de significancia ($\alpha=0.05$), por otra parte existen un efecto secundario con el factor de presión teniendo un valor de 0.2307, definiendo de esta manera los factores primordiales que se deben ajustar para tener las mejores condiciones en el experimento. Por otra parte se puede ver que la variabilidad de los datos en este caso es casi nula debido a la diferencia que existe entre en el coeficiente de determinación (R^2) de 0.9983 y el coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{ajustada}$) con un valor de 0.9949. La presencia de errores aleatorios es mínima debido la gran diferencia entre los valores medios por lo que el cuadrado medio $MS_{modelo} \gg \gg \gg MS_{residual}$.

TRH vs Presión

$$DQO \text{ (mg/L)} = 217.7538 - 7.7835 * x + 0.7291 * y + 0.0733 * x * x + 0.0378 * x * y - 0.0053 * y * y$$

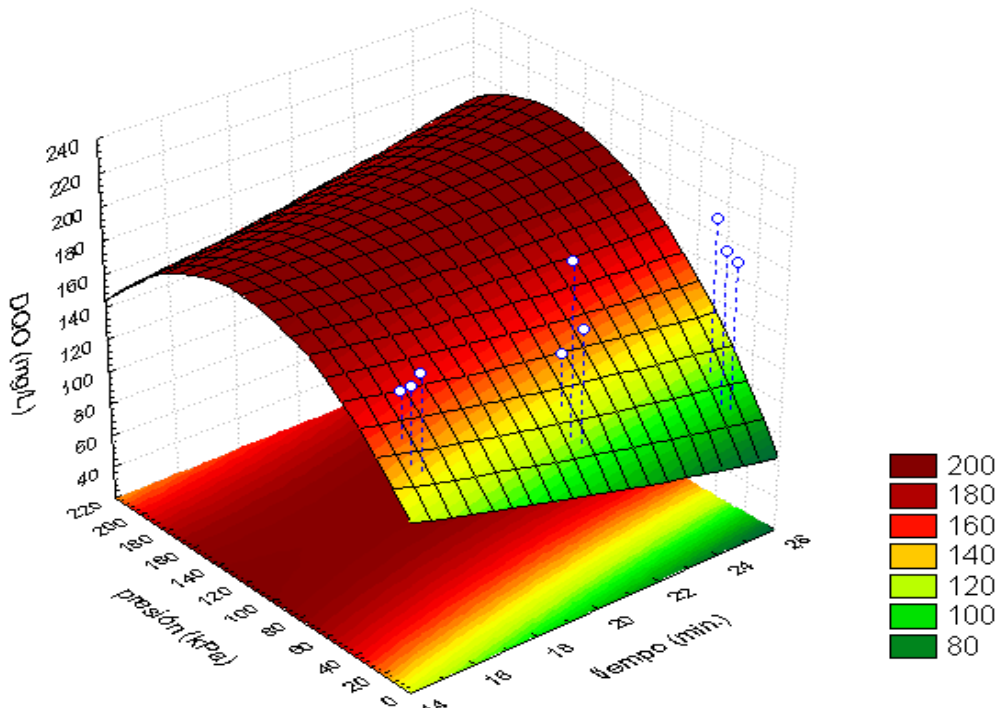


Figura 6. 8 Análisis de la variable DQO (mg/L) vs los factores TRH y Presión.

Tabla 6. 8 Regresión Superficial Mixta con el parámetro DQO (mg/L).

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para DQO(m) Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	411.9086	1	411.9086	2.2487	0.2307
recirculación	190.4303	1	190.4303	1.0396	0.3830
tiempo (min.)	2111.5790	1	2111.5790	11.5278	0.0426
presión (kPa)*recirculación	0.3220	1	0.3220	0.0018	0.9692
presión (kPa)*tiempo (min.)	994.2326	1	994.2326	5.4278	0.1022
recirculación*tiempo (min.)	623.0771	1	623.0771	3.4016	0.1623
Error	549.5198	3	183.1733		



Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
DQO (mg/L)	0.9991	0.9983	0.9949	320414.5	6	53402.41	549.5198	3	183.1733	291.5404	0.0003

En las figuras 6.9 y 6.10 se presenta el comportamiento de la variable %remoción DQO, observándose que para obtener una mayor remoción de DQO se deben considerar presiones bajas, tiempos de retención hidráulica medios y recirculaciones altas, por lo que las mejores condiciones para el proceso con el parámetro % de remoción DQO se pueden considerar tiempos de retención hidráulica medios, recirculaciones medias y presiones bajas obteniendo de esta manera una remoción alrededor del 60%. En la Tabla 6.9 se muestra el análisis estadístico de los factores que tiene más afectación en el proceso, analizando los valores de p el tiempo tienen un mayor efecto en el experimento, debido a su valor de $0.0505 \geq$ al valor de significancia del experimento ($\alpha=0.05$) trayendo consigo variaciones en el tamaño del equipo generando un incremento en el costo del proceso. Por otra parte se puede ver que la variabilidad de los datos en este caso es casi nula debido a la diferencia que existe entre en el coeficiente de determinación (R^2) de 0.9978 y un coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{ajustada}$) con un valor de 0.9934, coexistiendo la presencia de errores aleatorios en una mínima diferencia entre los valores medios por lo que el cuadrado medio $MS_{modelo} \gg \gg MS_{residual}$.

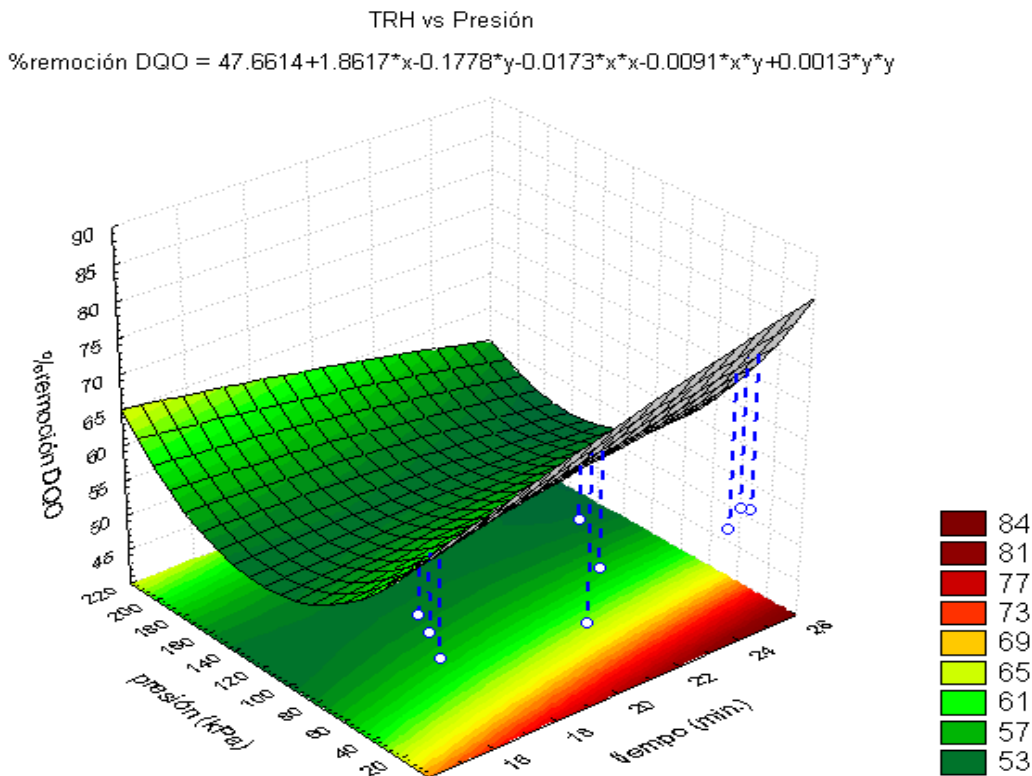


Figura 6. 9 Análisis del parámetro % de remoción de DQO vs los factores TRH y Presión.



TRH vs Recirculación

$$\% \text{remoción DQO} = 41.0889 + 0.3267 * x + 100.3333 * y - 0.0173 * x * x + 1 * x * y - 213.3333 * y * y$$

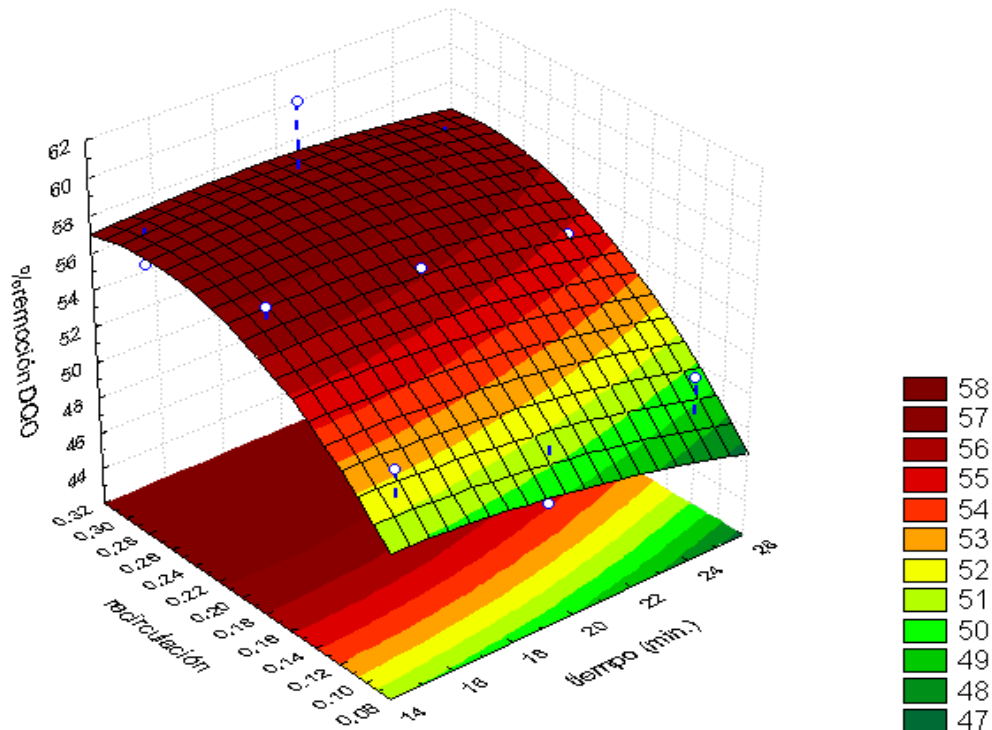


Figura 6. 10 Análisis del parámetro % de remoción de DQO vs los factores TRH y Presión.

Tabla 6. 9 Regresión Superficial Mixta con el parámetro % de remoción de DQO.

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para %Re Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	19.4605	1	19.4605	0.9871	0.3937
recirculación	0.0032	1	0.0032	0.0002	0.9906
tiempo (min.)	197.9065	1	197.9065	10.0384	0.0505
presión (kPa)*recirculación	30.4884	1	30.4884	1.5465	0.3020
presión (kPa)*tiempo (min.)	139.3453	1	139.3453	7.0680	0.0764
recirculación*tiempo (min.)	26.3527	1	26.3527	1.3367	0.3313
Error	59.1447	3	19.7149		

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción DQO	0.9989	0.9978	0.9934	26807.595	6	4467.932	59.1447	3	19.7149	226.627	0.0005

Análisis de la variable SST y su remoción

En la figura 6.11 se describe el comportamiento de la variable respuesta (SST) dentro de la región experimental, observándose que para obtener una menor concentración de SST (mg/L) se deben considerar presiones altas y tiempos de retención hidráulica medios, tomando en cuenta la variación de concentración de SST es conveniente considerar presiones medias y tiempos medios para de esta manera no afectar el proceso



económicamente. En la Tabla 6.10 se muestra el análisis estadístico de los factores que tienen más afectación en el proceso. Analizando los valores de p: la presión es el factor de mayor efecto ya que presentó el menor valor de p de 0.32473, el más cercano al valor del nivel de significancia del experimento ($\alpha=0.05$). Por otra parte la variabilidad de los datos en este caso es muy pequeña debido a la diferencia que existe entre en el coeficiente de determinación (R^2) de 0.9844 y un coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{ajustada}$) con un valor de 0.9533, coexistiendo la presencia de errores aleatorios entre los valores medios por lo que el cuadrado medio $MS_{modelo} \gg MS_{residual}$.

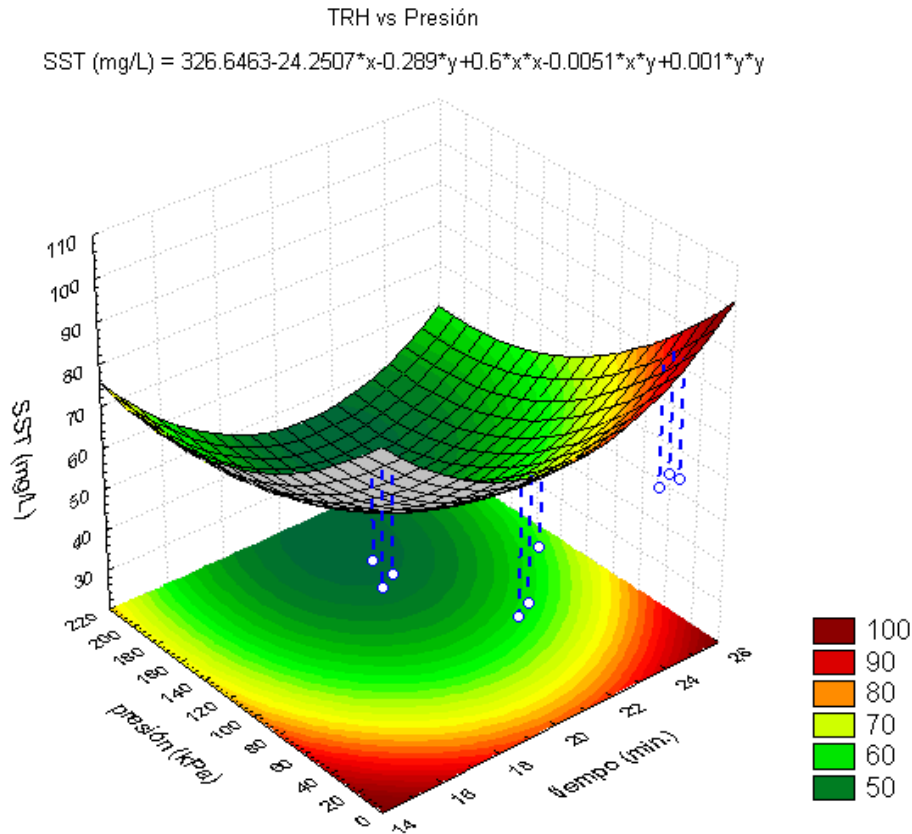


Figura 6. 11 Análisis de la variable SST (mg/L) vs los factores TRH y Presión.

Tabla 6. 10 Regresión Superficial Mixta con el parámetro SST (mg/L).

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para SS Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	225.6725	1	225.6725	1.3808	0.3247
recirculación	99.2658	1	99.2658	0.6074	0.4926
tiempo (min.)	49.9581	1	49.9581	0.3057	0.6189
presión (kPa)*recirculación	73.1078	1	73.1078	0.4473	0.5515
presión (kPa)*tiempo (min.)	163.0916	1	163.0916	0.9979	0.3914
recirculación*tiempo (min.)	15.2466	1	15.2466	0.0933	0.7800
Error	490.3196	3	163.4397		



Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
SST (mg/L)	0.9922	0.9844	0.9533	30984.6811	6	5164.1134	490.3190	3	163.4397	31.5964	0.0083

En las figuras 6.12 y 6.13 se describen el comportamiento de la variable %remoción SST, observándose que para obtener una mayor remoción de SST se deben considerar recirculaciones bajas, tiempos de retención hidráulica medios y presiones medias o altas. Analizando las mejores condiciones para el proceso con el parámetro de % de remoción SST se pueden considerar tiempos medios, recirculaciones bajas y presiones medias obteniendo de esta manera una remoción alrededor del 60%. En la Tabla 6.11 se presenta el análisis estadístico de los factores que tiene más afectación en el proceso. Analizando los valores de p el tiempo tiene un efecto sobresaliente en el experimento con un valor de 0.1407 de tal manera que es el efecto principal que debe ser controlado en el experimento ya que de manera indirecta el TRH interviene en el tamaño del equipo. Por otra parte la variabilidad de los datos es pequeña debido a la diferencia que existe entre en el coeficiente de determinación (R²) de 0.9885 y un coeficiente de determinación ajustado (R²ajustada) con un valor de 0.9654, coexistiendo la presencia mínima de errores aleatorios debido a la gran diferencia entre los valores medios por lo que el cuadrado medio $MS_{\text{modelo}} \gg MS_{\text{residual}}$.

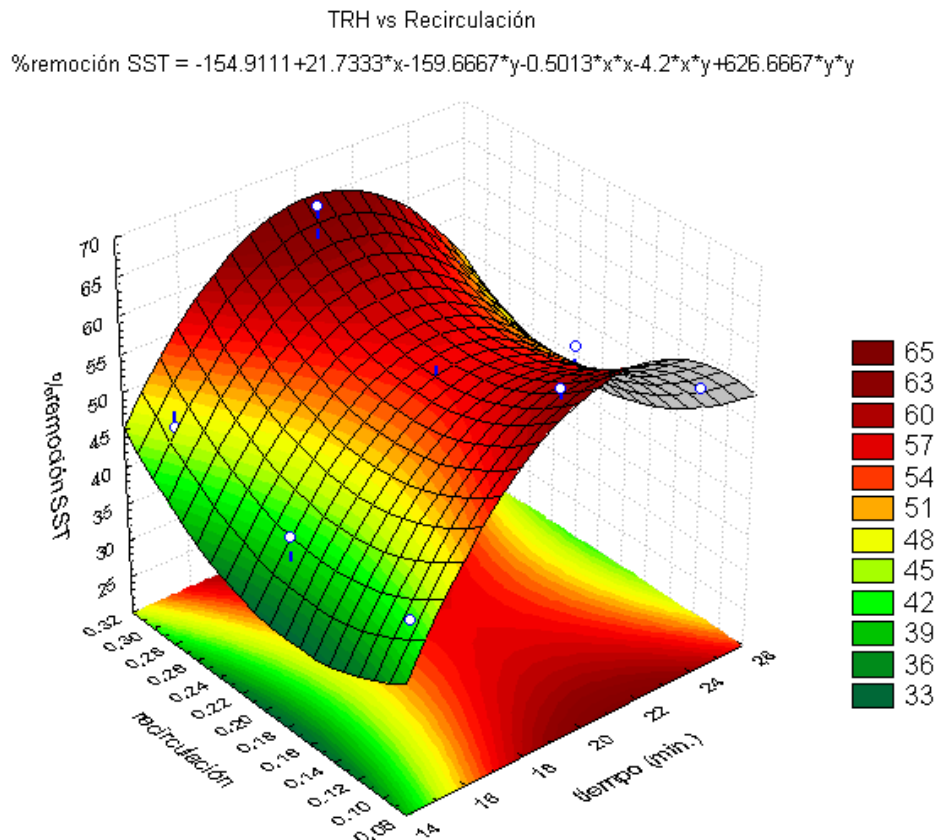


Figura 6. 12 Análisis del parámetro % de remoción de SST vs los factores TRH y Recirculación.



Presión vs Recirculación

$$\% \text{remoción SST} = 49.207 + 0.2844 * x - 274.2815 * y - 0.0009 * x * x + 0.2085 * x * y + 626.6667 * y * y$$

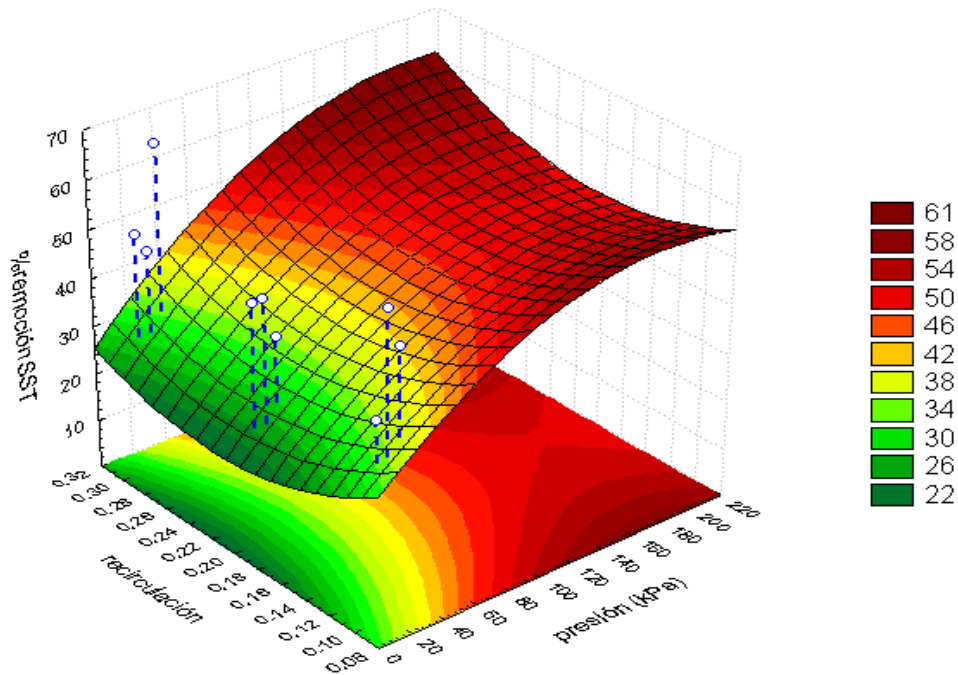


Figura 6. 13 Análisis del parámetro % de remoción de SST vs los factores Presión y Recirculación.

Tabla 6. 11 Regresión Superficial Mixta con el parámetro % de remoción de SST.

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para %Re Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	10.4845	1	10.4845	0.1120	0.7600
recirculación	24.8592	1	24.8592	0.2654	0.6420
tiempo (min.)	370.7966	1	370.7966	3.9593	0.1407
presión (kPa)*recirculación	156.1178	1	156.1178	1.6670	0.2871
presión (kPa)*tiempo (min.)	75.9453	1	75.9453	0.8109	0.4342
recirculación*tiempo (min.)	62.9100	1	62.9100	0.6717	0.4725
Error	280.9530	3	93.6510		

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción SST	0.9942	0.9885	0.9654	24070.5870	6	4011.7644	280.9530	3	93.6510	42.8374	0.0053



Análisis de la variable Turbiedad y su remoción

En la figura 6.14 se ilustra el comportamiento de la variable respuesta (Turbiedad) dentro de la región experimental, observándose que para obtener una menor Turbiedad (UTN) se deben considerar presiones medias y tiempos medios, de esta manera el proceso no contará con afectaciones económicas o energéticas. En la Tabla 6.12 se presenta el análisis estadístico de los factores que tiene mayor importancia en el proceso. Analizando los valores de p el tiempo es el efecto principal con un valor de 0.2906, debido a que el valor es cercano al valor del nivel de significancia ($\alpha=0.05$) por lo que es vital importancia para la elección en las condiciones del proceso. La variabilidad de los datos en este caso es pequeña debido a la diferencia que existe entre en el coeficiente de determinación (R^2) de 0.9908 y un coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{ajustada}$), coexistiendo la presencia de errores aleatorios menores debido a la diferencia entre los valores medios por lo que el cuadrado medio $MS_{modelo} \gg MS_{residual}$.

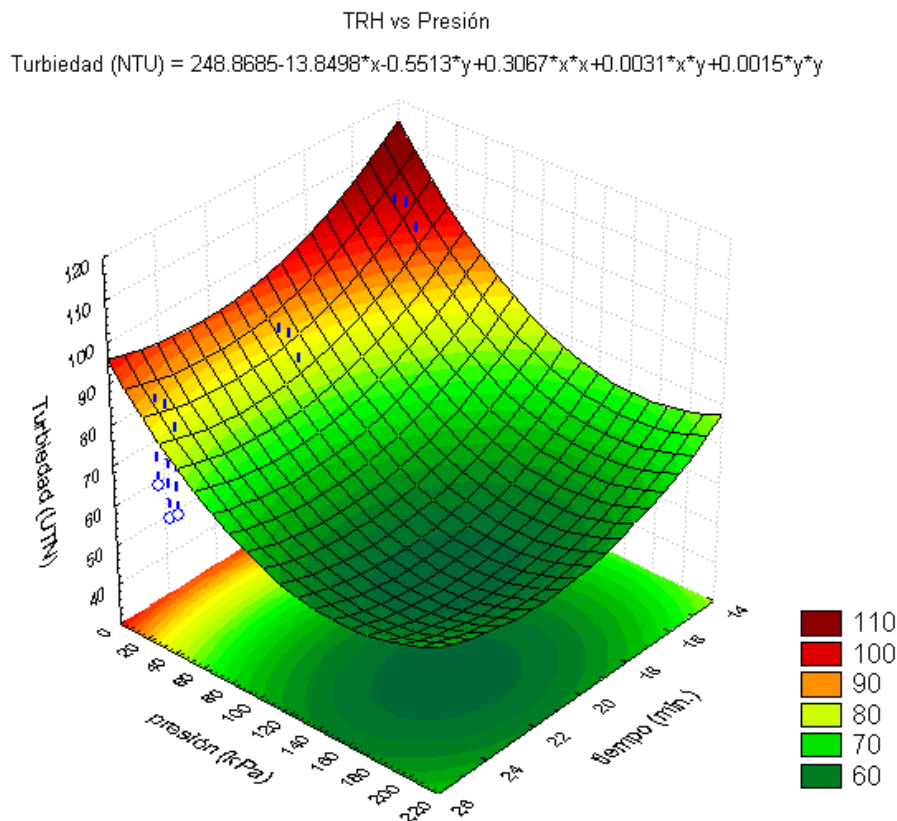


Figura 6. 14 Análisis de la variable Turbiedad (UTN) vs los factores TRH y Presión.



Tabla 6. 12 Regresión Superficial Mixta con el parámetro Turbiedad (UTN).

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para Turbiedad Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	116.634	1	116.634	1.0493	0.3811
recirculación	28.3755	1	28.3755	0.2553	0.6482
tiempo (min.)	182.110	1	182.110	1.6383	0.2906
presión (kPa)*recirculación	0.0437	1	0.0437	0.0004	0.9854
presión (kPa)*tiempo (min.)	238.995	1	238.995	2.1501	0.2388
recirculación*tiempo (min.)	46.4682	1	46.4682	0.4180	0.5640
Error	333.465	3	111.155		

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
Turbiedad	0.9954	0.9908	0.9724	35898.5	6	5983.09	333.465	3	111.155	53.8264	0.0038

En las figuras 6.15 y 6.16 se presenta el comportamiento de la variable %remoción Turbiedad, observándose que para obtener una mayor remoción de Turbiedad se deben considerar recirculaciones medias, tiempos de retención hidráulica medios y presiones medias obteniendo de esta manera una remoción alrededor del 85%. En la Tabla 6.13 se presenta el análisis estadístico de los factores que tiene más afectación en el proceso. Analizando los valores de p: el tiempo es un efecto principal con un valor de 0.0020 mientras que el efecto secundario es la presión con un valor de 0.0553 siendo estos valores menores o iguales al valor del nivel de significancia del experimento, lo que los hace que sean de gran importancia para el proceso de remoción. La variabilidad de los datos en este caso es nula debido a la diferencia que existe entre en el coeficiente de determinación (R^2) de 0.9998 y un coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{ajustada}$) con un valor de 0.9994. Por otra parte la presencia de errores aleatorios es casi nula debido a la gran diferencia entre los valores medios por lo que el cuadrado medio $MS_{modelo} \gg \gg \gg \gg MS_{residual}$.



TRH vs Presión

$$\% \text{remoción Turbiedad} = 33.5055 + 3.7033 * x + 0.1497 * y - 0.082 * x * x - 0.0008 * x * y - 0.0004 * y * y$$

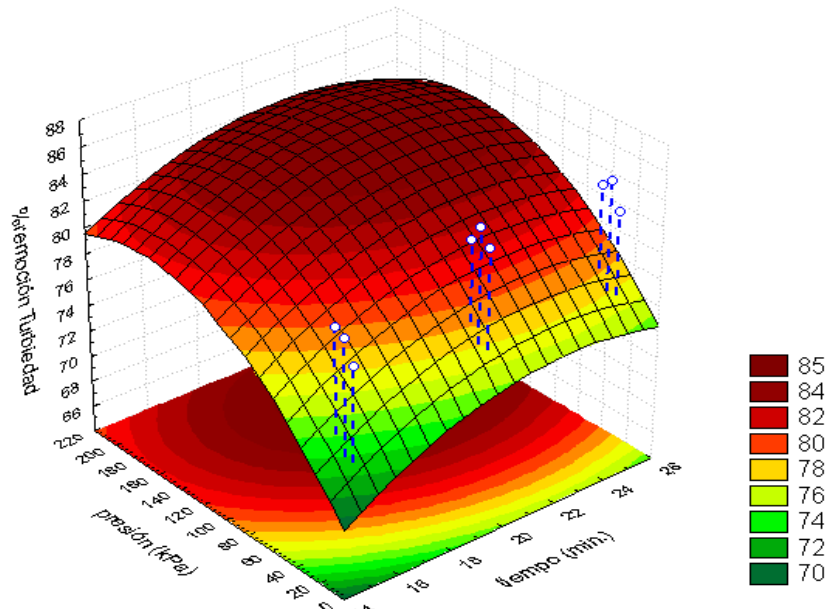


Figura 6. 15 Análisis del parámetro % de remoción de Turbiedad vs los factores TRH y Presión.

TRH vs Recirculación

$$\% \text{remoción Turbiedad} = 38.0333 + 3.8733 * x + 55.3333 * y - 0.082 * x * x - 1.45 * x * y - 70 * y * y$$

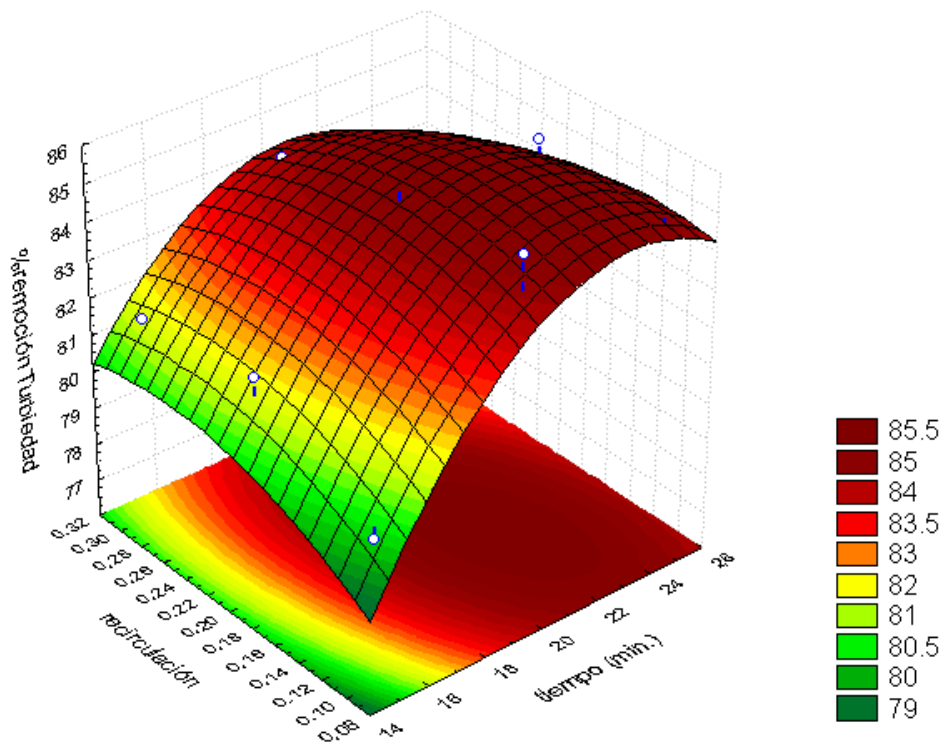


Figura 6. 16 Análisis del parámetro % de remoción de Turbiedad vs los factores TRH y Recirculación.



Tabla 6. 13 Regresión Superficial Mixta con el parámetro % de remoción de Turbiedad.

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para %Re Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	41.4100	1	41.4100	9.3147	0.0553
recirculación	3.4778	1	3.4778	0.7823	0.4416
tiempo (min.)	467.6405	1	467.6405	105.1905	0.0020
presión (kPa)*recirculación	29.8898	1	29.8898	6.7234	0.0809
presión (kPa)*tiempo (min.)	235.0907	1	235.0907	52.8810	0.0054
recirculación*tiempo (min.)	87.9983	1	87.9983	19.7942	0.0211
Error	13.3370	3	4.4457		

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción Turbiedad	0.9999	0.9998	0.9994	62514.14	6	10419.02	13.3370	3	4.4457	2343.64	0.00001

Análisis de la variable Color y su remoción.

En la figura 6.17 se describe el comportamiento de la variable respuesta (Color) dentro de la región experimental, observándose que para obtener una menor concentración de Color (nm) se deben considerar presiones altas y tiempos medios. Analizando la figura 6.18 se observa que a recirculaciones bajas y tiempos de retención hidráulica medios el nivel de color (nm) disminuye de manera considerable, por lo que las mejores condiciones para el proceso con el parámetro de color son presiones medias, tiempos medios y recirculaciones bajas. En la Tabla 6.14 se presenta el análisis estadístico de los factores que tiene más afectación en el proceso. Analizando los valores de p la recirculación es el efecto principal con un valor de 0.1146, valor cercano al valor del nivel de significancia ($\alpha=0.05$), mientras que el efecto secundario es el tiempo con un valor de 0.3193. Aunque este factor no influye de gran manera es importante debido al costo que puede generar en el proceso. La variabilidad de los datos en este caso es pequeña debido a la diferencia que existe entre en el coeficiente de determinación (R^2) de 0.9937 y un coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{ajustada}$) con un valor de 0.9812. Por otra parte la presencia de errores aleatorios es menor debido la diferencia entre los valores medios por lo que el cuadrado medio $MS_{modelo} \gg MS_{residual}$.

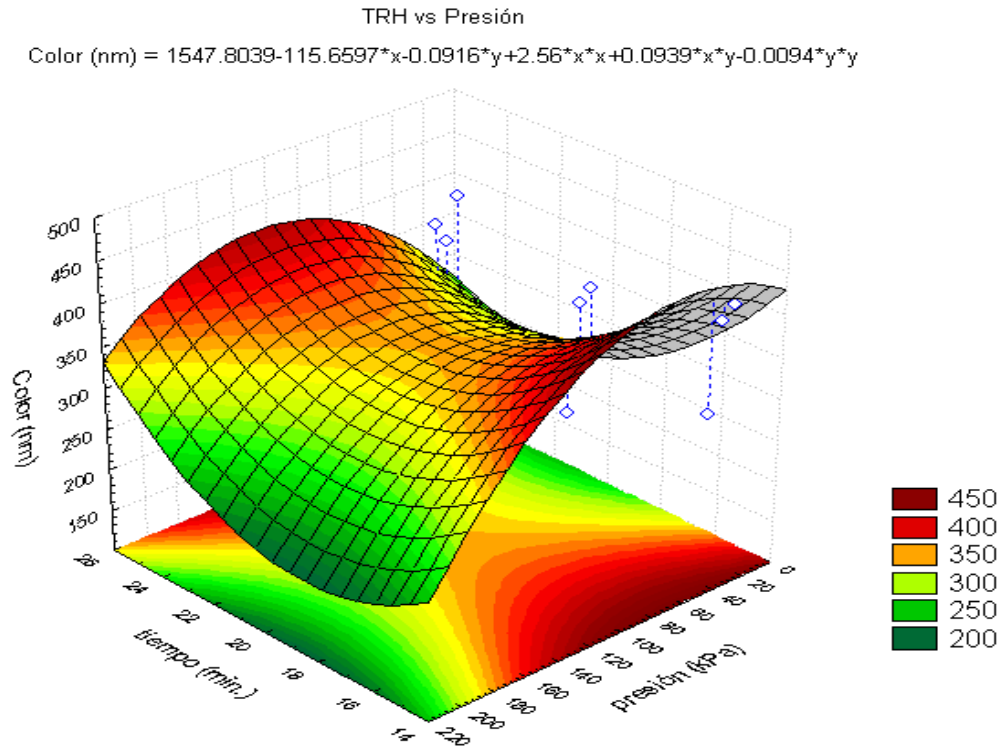


Figura 6. 17 Análisis de la variable Color (nm) vs los factores TRH y Presión.

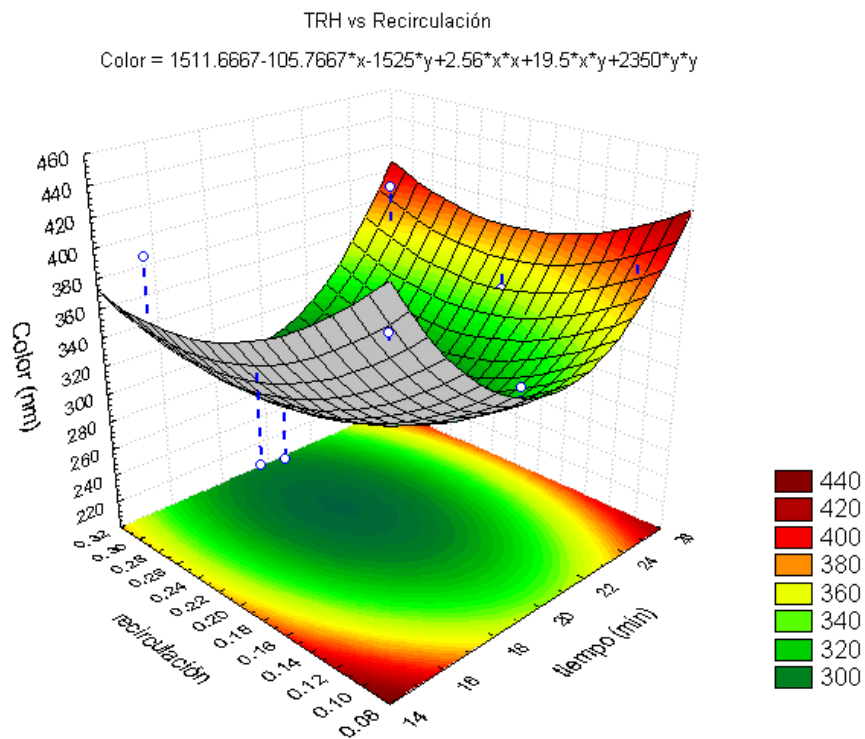


Figura 6. 18 Análisis de la variable Color (nm) vs los factores TRH y Recirculación.



Tabla 6. 14 Regresión Superficial Mixta con el parámetro Color (nm).

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para Color (nm) Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	715.6767	1	715.6767	0.3102	0.6164
recirculación	11215.795	1	11215.795	4.8618	0.1146
tiempo (min.)	3272.1364	1	3272.1364	1.4184	0.3193
presión (kPa)*recirculación	3323.5324	1	3323.5324	1.4407	0.3162
presión (kPa)*tiempo (min.)	270.9626	1	270.9626	0.1175	0.7544
recirculación*tiempo (min.)	5326.4977	1	5326.4977	2.3089	0.2260
Error	6920.7585	3	2306.9195		

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
Color (nm)	0.9969	0.9937	0.9812	109881	6	183135	6920.758	3	2306.919	79.3852	0.0022

En la figura 6.19 se presenta el comportamiento de la variable % de remoción de color, observándose que para obtener una mayor remoción de color se deben considerar presiones altas y tiempos de retención hidráulica medios, obteniendo de esta manera una remoción alrededor del 88%. En la Tabla 6.15 se presentan el análisis estadístico de los factores que tiene más afectación en el proceso. Analizando los valores de p el tiempo es el efecto principal debido a su valor de 0.0067, mientras que el efecto secundario es la presión es con un valor de 0.0926, siendo valores menores o cercanos al valor de nivel de significancia del experimento, por lo que son de vital importancia en la parte económica como energético en el proceso. El porcentaje de variabilidad en % de remoción de color es muy pequeño ya que se tiene un valor en coeficiente de determinación (R^2) de 0.9995 y un coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{ajustada}$) con un valor de 0.9984. Por otra parte existe la presencia de errores aleatorios es nula debido a la diferencia que existe entre los valores medios por lo que el cuadrado medio $MS_{modelo} \gg \gg \gg MS_{residual}$.

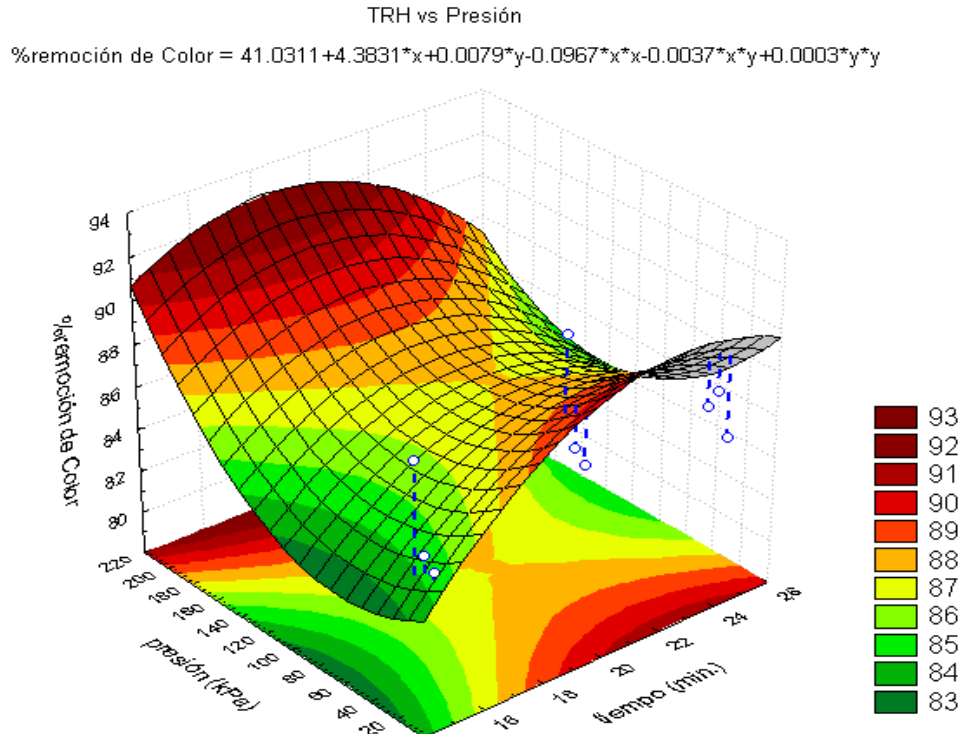


Figura 6. 19 Análisis del parámetro %remoción de Color vs los factores TRH y Presión.

Tabla 6. 15 Regresión Superficial Mixta con el parámetro % de remoción de Color.

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para %Re Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	69.6203	1	69.6203	5.9495	0.0926
recirculación	0.5304	1	0.5304	0.0453	0.8450
tiempo (min.)	527.7528	1	527.7528	45.0995	0.0067
presión (kPa)*recirculación	56.8814	1	56.8814	4.8608	0.1147
presión (kPa)*tiempo (min.)	354.3597	1	354.3597	30.2820	0.0118
recirculación*tiempo (min.)	70.1277	1	70.1277	5.9928	0.0918
Error	35.1059	3	11.7020		

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción de Color	0.9997	0.9995	0.9984	67903.42	6	11317.24	35.1059	3	11.7020	967.1231	0.0001

De acuerdo a este análisis y tomando en cuenta la parte energética del sistema, se llega a la conclusión de que el proceso puede trabajar a presiones medias y bajas, con tiempos medios y una recirculación de aire directamente proporcional a la presión ya que de esta manera se alcanzan remociones altas en la mayoría de los parámetros, sin necesidad de llegar al gasto de energía provocado por el compresor para la generación de presión y la cantidad de aire suministrada al tanque saturador. Por otra parte se obtuvieron efectos



significativos en las variables de respuesta Turbiedad y Color, los cuales son importantes por su fácil determinación y pueden ser usados en el seguimiento operativo del proceso.

6.2. Resultados de las pruebas en el módulo con membrana externa

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de ultrafiltración y microfiltración utilizando los dos tipos de agua en cada una de ellas.

6.2.1. Pruebas de ultrafiltración

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el proceso de ultrafiltración (Figura 6.20) por medio de un módulo con membrana externa tomando en cuenta el análisis de los parámetros de respuesta que se obtuvieron con cada tipo de agua.



Figura 6. 20 Proceso de ultrafiltración con un módulo de membrana externa.

Prueba con agua efluente de Floculación- DAF

En la tabla 6.16 se muestran las características del agua de alimentación (efluente del proceso de Floculación-DAF) al proceso de ultrafiltración y las características del efluente (permeado) obtenido de la ultrafiltración. La prueba tuvo una duración aproximada de 5 horas debido al volumen que necesitábamos para la cuantificación de los parámetros de G y A y SST.

Tabla 6. 16 Parámetros de respuesta en el proceso de ultrafiltración.

Muestra	Temperatura (°C)	pH	Conductividad (mS/cm)	SDT (mg/L)	G Y A (mg/L)	DQO (mg/L)	SST (mg)	Turbiedad (UTN)	Color (nm)
Influente	21	6.9	2.1	997	12	227	47	165	430
Efluente	22	7.1	2	985	0	202	1.3	0.03	0

En la figura 6.21 se puede observar una diferencia notable de la calidad del agua antes y después del proceso de ultrafiltración.



Figura 6. 21 Comparación del agua inicial (efluente del proceso de Floculación DAF) vs final (después del proceso de ultrafiltración).

En la figura 6.22 se presentan los porcentajes de remoción de los parámetros de respuesta. Como se puede observar el porcentaje de remoción del parámetro de G y A fue del $\approx 100\%$ con una remoción en DQO del 11% mientras que el resto de los parámetros tuvieron en promedio el 99% de remoción.

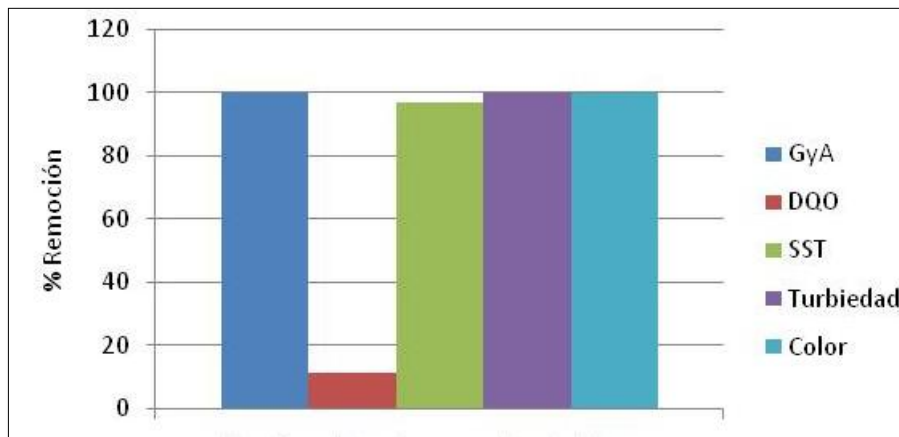


Figura 6. 22 Porcentaje de remoción en el proceso de ultrafiltración con agua de Floculación-DAF.

Prueba con agua efluente de Separadores API-4

En la tabla 6.17 se muestran las características del agua de alimentación (efluente de separadores API-4) al proceso de ultrafiltración y las características del efluente (permeado) obtenido de la ultrafiltración.

Tabla 6. 17 Parámetros de respuesta en el proceso de ultrafiltración.

Muestra	Temperatura (°C)	pH	Conductividad (mS/cm)	SDT (mg/L)	G y A (mg/L)	DQO (mg/L)	SST (mg)	Turbiedad (UTN)	Color (nm)
Influente	12.6	8.3	1.967	958	45	429	42.5	178	115
Efluente	24.2	8.4	1.943	973	*	212	*	0.04	15

*no se obtuvo muestra



La prueba tuvo una duración aproximada de 6.5 horas, debido a que se observó que al minuto 200 la presión aumento a 22 kPa y el flujo bajó a $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ya que la membrana presentó colmatación como se observa en la figura 6.23

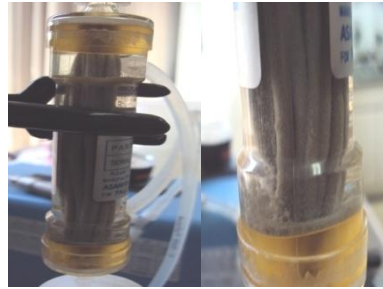


Figura 6. 23 Colmatación de la membrana.

En la figura 6.24 se observa una diferencia notable de la calidad del agua antes y después del proceso de ultrafiltración.



Figura 6. 24 Comparación del agua inicial (efluente de los separadores API-4) vs final (después del proceso de ultrafiltración).

En la figura 6.25 se muestran los porcentajes de remoción de los parámetros de respuesta. La remoción de GyA no se pudo determinar ya que por el problema de colmatación no se pudo recolectar suficiente volumen de muestra, mientras en DQO se obtuvo el 51% de remoción y un 93% de remoción para los parámetros restantes.

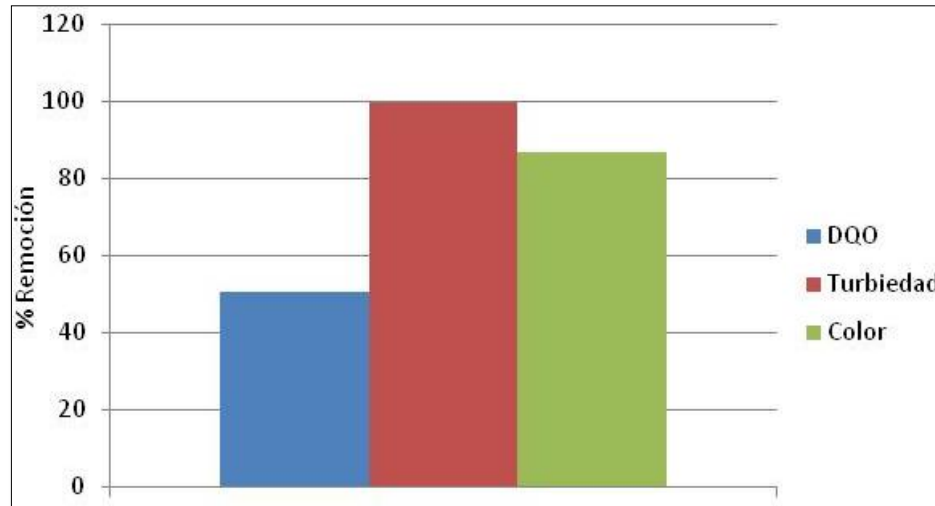


Figura 6. 25 Porcentaje de remoción en el proceso de ultrafiltración con agua de los separadores API-4.

6.2.2. Pruebas de microfiltración

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el proceso de microfiltración (Figura 6.26) por medio de un módulo con membrana externa tomando en cuenta el análisis de los parámetros de respuesta que se obtuvieron con cada tipo de agua.



Figura 6. 26 de microfiltración con un módulo de membrana externa.

Prueba con agua efluente de Floculación DAF

En la tabla 6.18 se muestran las características del agua de alimentación (efluente del proceso de Floculación-DAF) al proceso de microfiltración y las características del efluente (permeado) obtenido de la microfiltración. La prueba tuvo una duración aproximada de 5 horas debido al volumen que se necesitaba para la cuantificación de los parámetros de G y A y SST.



Tabla 6. 18 Parámetros de respuesta en el proceso de microfiltración.

Muestra	Temperatura (°C)	pH	Conductividad (mS/cm)	SDT (mg/L)	G Y A (mg/L)	DQO (mg/L)	SST (mg)	Turbiedad (UTN)	Color (nm)
Influyente	21	6.92	2.1	997	12.3	227	47.2	165	430
Efluente	22.7	7.03	2.4	994	0	227	2.5	0.03	18

En la figura 6.27 se presentan los porcentajes de remoción de los parámetros de respuesta. Se obtuvo una completa remoción de GyA mientras que en DQO no se tuvo una remoción ya que el valor permaneció igual en el efluente y en el permeado los parámetros restantes fueron en promedio un 97%.

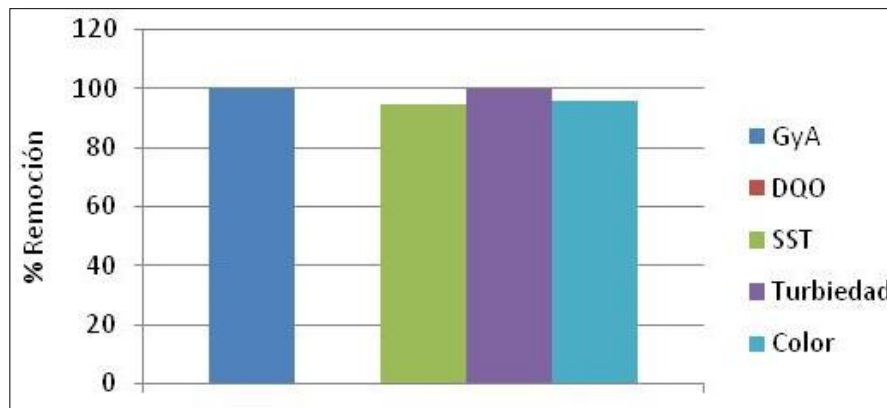


Figura 6. 27 Porcentaje de remoción en el proceso de microfiltración con agua de Floculación-DAF.

Prueba con agua efluente de Separadores API-4

En la tabla 6.19 se muestran las características del agua de alimentación (efluente de separadores API-4) al proceso de microfiltración y las características del efluente (permeado) obtenido de la microfiltración.

Tabla 6. 19 Parámetros de respuesta en el proceso de microfiltración.

Muestra	Temperatura (°C)	pH	Conductividad (mS/cm)	SDT (mg/L)	G Y A (mg/L)	DQO (mg/L)	SST (mg/L)	Turbiedad (UTN)	Color (UC PtCo)
Influyente	12.6	8.3	1.967	958	45	429	42.5	178.1	115
Efluente	23.5	8.5	1.911	959	0	211	*	0.034	12

*no se obtuvo muestra

En la figura 6.28 se presentan los porcentajes de remoción de los parámetros de respuesta. Obteniéndose una completa remoción de G y A y un 51% en DQO mientras que para el resto de los parámetros se obtuvo el 95% promedio de remoción.

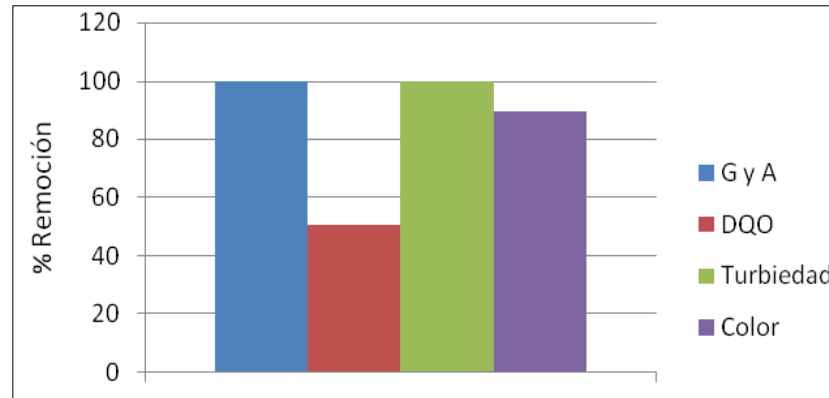


Figura 6. 28 Porcentaje de remoción en el proceso de microfiltración con agua de los separadores API-4.

6.2.3. Pruebas de ultrafiltración con membrana sumergible

En este apartado se muestran los resultados de la pruebas de ultrafiltración con módulo sumergible (ver figura 6.29), utilizando dos tipos de agua, por otra parte se presentan los resultados de las pruebas críticas y subcríticas de la membrana con cada tipo de agua.



Figura 6. 29 Proceso de ultrafiltración con módulo de membrana sumergible.

Prueba con agua efluente de Floculación-DAF.

Para la esta prueba se realizaron pruebas para la determinación de las presiones críticas y subcríticas con el objetivo de obtener el rango de variabilidad de la presión en las pruebas. En la figura 6.30 se puede observar que conforme aumenta la presión transmembrana (PTM) aumenta el flujo, de esta manera se puede concluir que la membrana no presenta problemas de colmatación en el intervalo de presiones estudiado.

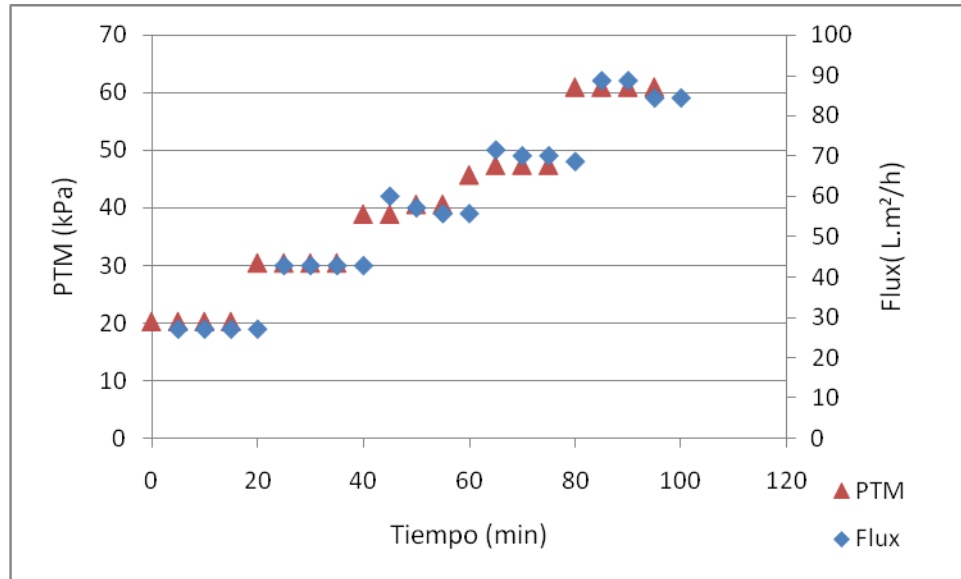


Figura 6. 30 Pruebas para determinar las presiones críticas y subcríticas con el efluente de Floculación-DAF.

Durante las pruebas con el efluente de Floculación-DAF, los parámetros de pH, Temperatura, SDT y conductividad no presentaron diferencia con respecto a las presiones utilizadas, como se observa en la tabla 6.20 hay unas pequeñas diferencias en los parámetros de respuesta.

Tabla 6. 20 Parámetros de respuesta en el proceso de ultrafiltración con efluente Floculación-DAF.

Muestra	Presión (kPa)	Temp. (°C)	pH	Conductividad (μS/cm)	SDT (mg/L)	DQO (mg/L)	G Y A (mg/L)	SST (mg)	Turbiedad (UTN)	Color (nm)
Influente	0	26	6.57	1951	1970	195	22.5	19.2	84	383
Efluente 1	15	26	6.63	1947	975	161	0	1.33	10	167
Efluente 2	34	27	6.68	1848	923	178	0	1.75	4	13
Efluente 3	66	28	6.7	1919	965	177	0	1.17	13	12

En la figura 6.31 se presentan los porcentajes de remoción de los parámetros de respuesta. Se puede determinar que la mejor presión de trabajo para este tipo de agua fue a 34 kPa teniendo una completa remoción de G y A con un porcentaje de remoción de DQO del ≈100% y un porcentaje promedio del 94% de remoción del resto de los parámetros.

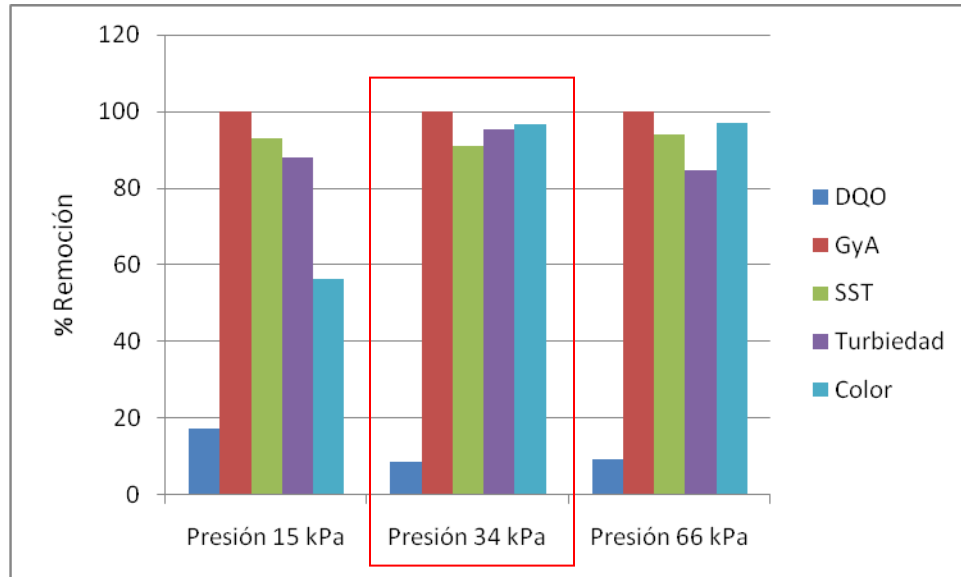


Figura 6. 31 Porcentaje de remoción en el proceso de ultrafiltración con agua efluente Floculación-DAF a diferentes presiones.

Prueba con agua efluente separadores API-4

Igual que en el caso anterior, primero se realizaron pruebas para determinar las presiones críticas y subcríticas con el objetivo de obtener el rango de variabilidad de la presión en las pruebas. En la figura 6.32 se observó que conforme aumentó la presión PTM aumentó el flujo hasta llegar al punto donde la presión aumentó y el flujo disminuyó bajando la eficiencia de la membrana debido al taponamiento o colmatación como se observa en la figura 6.33.

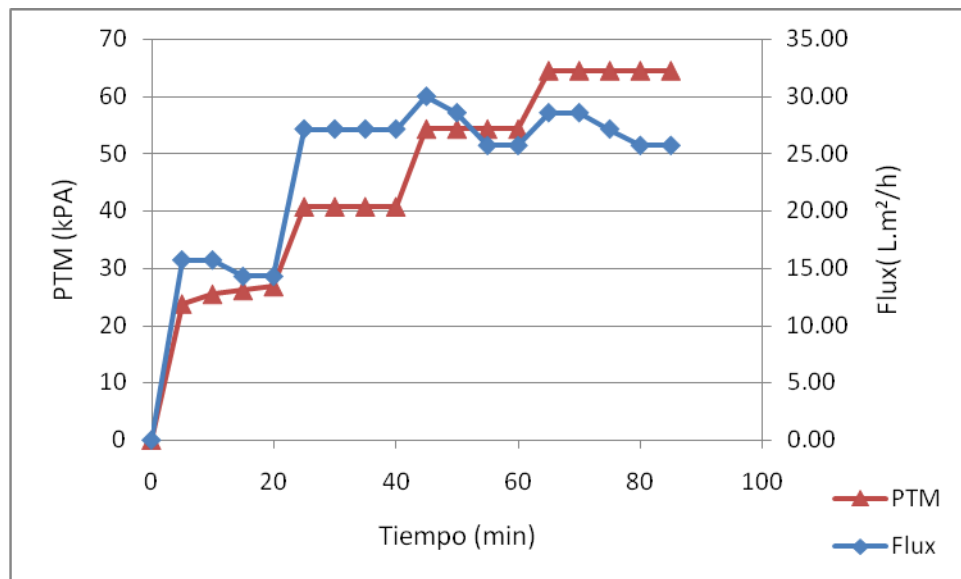


Figura 6. 32 Pruebas para determinar las presiones críticas y subcríticas trabajando con el efluente de separadores API-4.



Figura 6. 33 Colmatación de la membrana sumergible.

Durante las pruebas con el efluente de los separadores API-4, los parámetros de pH, Temperatura, SDT y conductividad no presentaron diferencia conforme a las características del permeado (ver tabla 6.21)

Tabla 6. 21 Parámetros de respuesta en el proceso de ultrafiltración con efluente de separadores API-4

Muestra	Presión (kPa)	Temp. (°C)	pH	Conductividad (μS/cm)	SDT (mg/L)	DQO (mg/L)	G Y A (mg/L)	SST (mg)	Turbiedad (UTN)	Color (nm)
Influente	0	14.5	8.57	1825	913	531	83.7	57.5	190	1182.5
Efluente	30	24	8.62	1888	947	200	16.7	16	101	580

En la figura 6.34 se presentan los porcentajes de remoción de los parámetros de respuesta. Como se puede observar la remoción de G y A fue del 80%, mientras que la DQO fue del 62% y el resto de los parámetros del 57% de remoción.

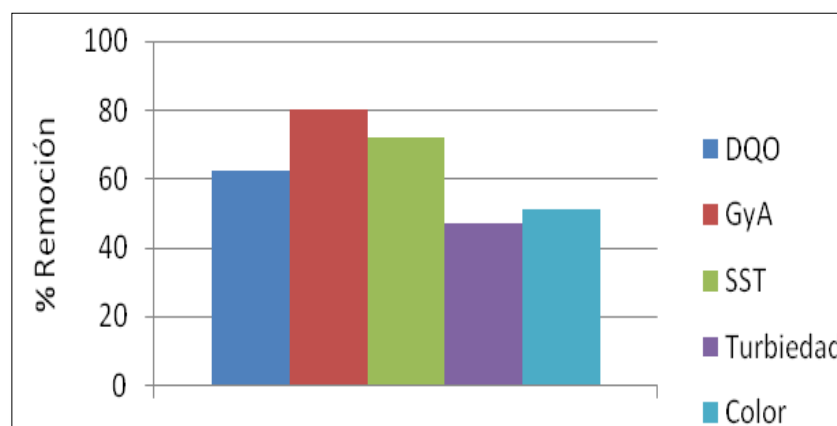


Figura 6. 34 Porcentaje de remoción en el proceso de ultrafiltración con agua efluente de separadores API-4.



6.3. Estudio de costo beneficio de la tecnología de membranas.

Con los resultados obtenidos en la experimentación se realizó un estudio para la evaluación de costo beneficio de la tecnología de membranas comparando un tren de tratamiento convencional y un tren de tratamiento incluyendo la tecnología.

A continuación se presentan los costos de un tren convencional para el tratamiento de aguas residuales aceitosas, (Siemens, Water Technologies Corporation) de acuerdo al flujo de la Refinería de Minatitlán mostrado en el apartado 4.3 de este documento.

Separadores API con un costo de **\$94, 939,000** con 4 módulos.

Módulo de Homogeneización:

Equipo	Costo(\$)
Tanque	1,115,768
Bombas	750,000
Rastra	23,000
Subtotal	1,888,768

Proceso DAF:

Equipo	Costo(\$)
Tanques de flotación, saturación, lodos	19,267,000
Bomba	375,000
Compresor	196,000
Subtotal	19,838,000

Floculación:

Equipo	Costo (\$)
Tanques	1,469,384
Agitadores	350,000
Bombas de dosificación	240,000
Subtotal	2,059,384

Por lo que el costo inversión para un tren convencional es de **\$118, 895,768.00**

Por otra parte si se anexara el costo de las membranas de ultrafiltración el costo se elevaría aun más por lo que en este caso no es conveniente involucrar esta tecnología puesto que el costo y mantenimiento de las membranas es muy caro esto se puede ver en el Anexo C ya que ahí se muestran las cotizaciones antes mencionadas.



7. CONCLUSIONES.

Se determinó la remoción de aceite en aguas residuales de refinación del petróleo mediante ultrafiltración y microfiltración aplicada después del tratamiento primario (separadores primarios tipo API y floculación-DAF). Por medio de pruebas analíticas de los parámetros GyA, DQO, SST, Color y Turbiedad a las muestras obtenidas en cada uno de los experimentos, se obtuvo una remoción de GyA y Turbiedad del $\approx 100\%$, así como el 90% de remoción de SST y Color, mientras que el parámetro de DQO se mantuvo en el 60% de remoción, debido a la presencia del aceite disuelto.

Se encontró una gran diferencia entre los tiempos de colmatación de las membranas dependiendo de la composición del agua residual, ya que en el caso del agua del separador primario, las membranas se colmataron alrededor de 30min. con un flujo directo, tanto la membrana de microfiltración, como la de ultrafiltración, por lo que en ambos casos la alimentación se cambió a flujo a contracorriente, para de esta manera tener menor resistencia y colmatación. El flujo obtenido (clarificado) estuvo en un rango de 5-6mL/min. Mientras en el caso del agua residual del proceso de floculación-DAF la colmatación fue mínima y se obtuvo un clarificado en un rango de 11-15 mL/min. por lo que se llega a la conclusión de que para la utilización de las membranas en aguas residuales aceitosas se requiere de un proceso químico posterior a los separadores para que las membranas tengan una amplia vida útil, la calidad del filtrado sea la requerida (cumpliendo con la normatividad vigente) y de esta manera el proceso sea más eficiente.

Con base en esta comparación se concluye que la membrana de MF es una mejor opción para uso de agua de refinería previamente tratada, debido a los problemas que vimos de colmatación, haciendo que la membrana tenga una duración de vida útil más amplia y se tenga un rango de flux más amplio para trabajar el proceso de remoción de forma eficiente.

Por otra parte se determinaron las mejores condiciones de diseño para el proceso de floculación-DAF por medio de un análisis estadístico y tomando en cuenta la parte energética-económica.

El efecto principal en la selección de las condiciones para el proceso de Floculación-DAF fue el tiempo de residencia hidráulico. Analizando todos los parámetros de respuesta se determinó que el tiempo debe ser de 16-22 min. Como efecto secundario se encontró a la presión (con base en la mayoría de los parámetros) que se debe mantener en un rango de 110kPa- 152kPa para que el consumo energético fuera menor de tal manera que el compresor a emplear fuera de baja potencia. La recirculación tuvo un efecto de bajo nivel de importancia, ésta se debe mantener entre 0.1-0.2, obteniendo de esta manera las mejores condiciones de trabajo en el sistema Floculación-DAF.



Realizando la comparación de la membrana UF en cartucho vs UF sumergible, se puede concluir que la colmatación de la membrana fue rápida e igual en ambas membranas al trabajar con el agua del separador primario pero fue menor y controlable al trabajar con el agua efluente del proceso Floculación-DAF. Se obtuvo un flujo más grande de clarificado con la membrana sumergible al trabajar con el agua del proceso de Floculación- DAF (20-60 mL/min.), por lo que el sistema de membranas sumergible puede llegar a ser un método eficiente de filtración en aguas de refinación previamente tratadas mediante un proceso físico-químico, siempre y cuando se tengan las medidas y las instalaciones requeridas. Una inyección de aire entre el soporte de la membrana es adecuada para minimizar de el ensuciamiento de las membranas obteniendo un efluente de mejor calidad.

En cuanto al costo beneficio, se concluye que un tren que incluya membranas de MF o UF es de un 25% a un 50% más caro que un tren convencional, debido a que esta nueva tecnología, tiene mejores beneficios y es de mayor confiabilidad; pero a su vez mayores costos de operación y mantenimiento. Se prevé que en un futuro esta tecnología remplace a la actual, para la obtención de mayores beneficios en el tratamiento del agua.



8. BIBLIOGRAFIA.

- American Water Works Association Research Foundation (1998). *Tratamiento del agua por procesos de membrana, principios, procesos y aplicaciones*. Ed. McGraw-Hill. 823p. Madrid.
- Arriaga, Guerrero Eliazar (2011). *Estudio de los efluentes de refinaria en México*. Revista Internacional de Contaminación Ambiental.
- Ayse Asatekin and Dannem, M. (2009). Oil Industry Wastewater Treatment with Fouling Resistant Membranes Containing Amphiphilic Comb Copolymers. *Environ. Sci. Technol.* , 4487–4492.
- Ayse Asatekin, S. K. (2007). Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide) comb copolymer additives. *Journal of Membrane Science* , 136–146.
- B. Chakrabarty, A. G. (2008). Ultrafiltration of stable oil in water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science* , 427–437.
- Baker, R. (2004). Microfiltration. *Membrane Technology and Applications*, Wiley & Sons, Ltd, West , 275-300.
- Baker, R. (2004). *Membrane Technology and Applications*. Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK .
- Baker, R. (2004). Ultrafiltración. *Membrane Technology and Applications* , 237-242.
- Bennett, A.). (2005). Membranes in industry: facilitating reuse of wastewater,.
- C.Laredo, G. (2002). Estudio de la composición química de Aceite Ciclico Ligero proveniente de crudos Mexicanos. *Journal of the Mexican Chemical Society* , 4-6.
- Carmen Teodosiu, m. D. (1999). Evaluation of secondary refinery effluent treatment using ultrafiltration membranes. *Department of Environmental Engineering, Faculty of Industrial Chemistry* , 2172-2180.
- Cheremisinoff, P. (2001). *Handbook of Water and Waste Water Treatment Technology*.
- Cheryan, M. (1998). Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. *Journal of Membrane Science* , 13-28.
- Cordonier, B. &. (1987). Industrial Water Treatment Refining. *Petrochemicals and Gas Processing Techniques* .
- Cross, R. (1993). Purification of Drinking Water with Ultrafiltration,. *The 1993 Eleventh Annual Membrane Technology/Separations Planning Conference* .
- Cussler. E.L. (1997). *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge University.
- Eckenfelder, W. (1992). *Industrial Water Pollution Control*. USA: Technomic Publishing CO.INC.
- Ecología, I. N. (1985). *Diagnostico e Inversion Requerida para la Industria Petrolera en el control de la Contaminacion*. Minatitlan.
- ecología, S. d. (1990). "Manejo y esquemas de solución para el Control de la contaminación en la Industria del beneficio del café". Mexico.
- Fernandez Antonio at Sanz Juana (2009). *Tratamientos avanzados de aguas residuales*. Madrid: CITME.
- Farinet, o. c.-C. (2006). "Optimización de la hidrólisis solubilización de la pulpa de café en un reactor anaerobio de acidogénesis". Instituto Tecnológico de Orizaba.
- García, P. L. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Madrid.
- G. J. Lopez. (1995). "El impacto de la biotecnología en la cadena productiva del café en el caso de México". Facultad de Economía, UNAM, México.
- Geankoplis, J. (2003). *Procesos de transporte y principios de procesos de separación*. México: Patria.
- Graeme, P. (2008). Introduction to membranes MBRs: Manufacturers' comparison: part 1. *Filtration and Separation* , 28-31.



- Bonnélye V. Guey, (2006). Membrane Technology expand wastewater reuse applications worldwide. *Water & Wastewater International* , 20.
- H.Perry, R. (2001). *Manual del Ingeniero Químico*. Madrid: Mc Graw Hill.
- Hector, Q. M. (2007). *Comparativa de ampliación E.D.A.R. mediante reactor biológico convencional o MBR*. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.
- J. M. Benito, G. R. (1998). Methods for the separation of emulsified oil from water: a state of the art review. *Trends in Chemical Engineering* , 203-231.
- Khan, J. V. (2009). Prediction of membrane fouling in MBR systems using empirically estimated specific cake resistance. *Bioresource Technology* , 6133-6136.
- L. Defrance, M. J. (1999). Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* , 203-210.
- Magdalena, Villalobos. N. (2005). *Remoción de aceite emulsificado en aguas residuales de refinería* . Jiutepec, Morelos.
- Mir, L., Eykamp, W., & Goldsmith, R. (1977). Current and Developing Applications for Ultrafiltration,. *Indust. Water Eng.*
- Mohammadi, A. S. (2010). Experimental investigation of oily wastewater treatment using combined membrane systems. *Water Science & Technology* , 242-255.
- N.Kemmer, F. (1989). *Manual del Agua su naturaleza, tratamiento y aplicaciones*. México: Mc Graw-Hill.
- Nelsón, R. V. (1992). “*manejo de residuos en la agroindustria cafetera*”. CENICAFE.
- *www.imp.mx*. Obtenido de Instituto Mexicano del Petróleo.
- Porter, M. (1990). Microfiltration. *Handbook of industrial Membrane Technology* , 61-135.
- Quero, M. Hector. (2007). *Comparativa de ampliación E.D.A.R. mediante reactor biológico convencional o MBR*, Universidad Politècnica de Catalunya, 11-13.
- R.Montalvo. *Remoción de aceite en aguas residuales de refinación de petróleo mediante adición de reactivos químicos y separación por flotación natural o con aire disuelto*.
- Sartori, L. y. (1997). *Disminución de la dosis de coagulante primario a través de la aplicación de polímeros sintéticos en la flotación de aguas para abastecimiento*.
- SIEMENS, W. T.
- Soto, D. Acadio(2008), *Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el Tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos*, Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Departamento de Tecnología Química y Ambiental, 21-25.
- Srijaroonrat, P., & Julien, E. (1999). Unstable Secondary Oil/Water Emulsion Treatment using Ultrafiltration: Fouling Control by Backflushing. *J. Membr. Sci.* , 11-20.
- Vasquez Morera, R. (1997). *El beneficiado ecológico del café. Memorias del XVII Simposio Latinoamericano de Caficultura*. San José: ICAFE.



Anexo A

Tratamiento Químico para la limpieza de las membranas.

El ensuciamiento es el principal inconveniente de los procesos de membrana. Consiste en la deposición sobre o dentro de la membrana de diferentes elementos presentes en el agua. Pese a que el mecanismo de este proceso todavía no está del todo claro se apunta a que es consecuencia de la interacción fisicoquímica de estos elementos con la membrana. En el caso de la depuración biológica, los elementos que suelen producir el ensuciamiento son proteínas o materias coloidales. Existen dos tipos diferenciados de ensuciamiento:

- Ensuciamiento externo o reversible. Las sustancias se depositan sobre la membrana.
- Ensuciamiento interno o irreversible. Las sustancias taponan los poros del interior de la membrana.

El ensuciamiento interno es sin duda un mayor problema que el externo ya que su eliminación es mucho más complicada y a menudo se ha de sustituir la membrana o realizar agresivos lavados químicos. Las consecuencias del ensuciamiento son realmente graves. La consecuencia más fácilmente observable es una reducción en el caudal de permeado debido a la obstrucción de los poros, ya sea en el exterior como en su interior.

Además, el ensuciamiento de las membranas también es responsable de incrementar la frecuencia de las limpiezas y sustituciones de la membrana con las repercusiones económicas y de tiempo que esto implica.

En la actualidad existen diversos tratamientos para minimizar o eliminar el ensuciamiento de la membrana. En general se pueden dividir en métodos físicos y químicos. Los métodos físicos más empleados son la autolimpieza y la creación de la turbulencia. Como método químico se suele utilizar un lavado químico.

La autolimpieza consiste en una inversión del flujo de permeado para eliminar las sustancias depositadas sobre la membrana. Dependiendo de la frecuencia y la intensidad de esta inversión se pueden encontrar tres tipos de autolimpieza:

- El lavado a contracorriente, en el que se invierte el flujo de paso por la membrana durante uno o dos segundos cada pocos minutos.
- El retrolavado, que se realiza con una frecuencia e intensidad mayor que el lavado a contracorriente y el retrolavado con generación de turbulencia que es la técnica más agresiva ya que se invierte el flujo cada pocos segundos durante menos de un



segundo. La creación de la turbulencia colabora a reducir el ensuciamiento ya que dificulta la deposición de los sólidos sobre la membrana.

Tanto el lavado a contracorriente como la creación de turbulencia son únicamente útiles en el caso del ensuciamiento externo. Para el ensuciamiento interno el único método realmente eficaz es el método químico. El lavado químico consiste en lavar la membrana con diferentes productos químicos como detergentes, ácidos o bases. Con este método se restituye casi completamente la membrana, pero un uso demasiado frecuente puede perjudicar a la membrana reduciendo su vida útil además de poder contaminar el agua.

Lo conveniente es evitar el abuso de este método y emplearlo únicamente cuando sea estrictamente necesario; por lo que la limpieza de las membranas es un proceso muy importante del cual depende la vida de la membrana la membrana.

A continuación se describe el procedimiento que se siguió para la limpieza de las membranas:

1. Una vez que la membrana se ha colmatado, se desconecta del sistema y se coloca en una probeta de 1L con agua destilada durante un tiempo en lo que es preparada la solución básica.
2. Se colocan 500mg de $\text{NaClO} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 1 L de agua destilada, esta solución se lleva a una probeta de 1L.
3. Una vez preparada la solución se coloca la membrana dentro de esta solución y se deja durante 24 horas.
4. Una vez transcurrido el tiempo se retira la membrana de la solución y se lava con agua destilada para eliminar el hipoclorito de sodio.
5. Se prepara una solución de ácido nítrico 1M en donde es colocada la membrana durante 24 horas.
6. Una vez terminado el tiempo, se hace un segundo lavado con agua destilada para retirar todo el ácido que haya quedado en la membrana.
7. Una vez lavada se queda la membrana en agua destilada para su posterior utilización en el proceso y de esta manera evitar el desgaste de la membrana.



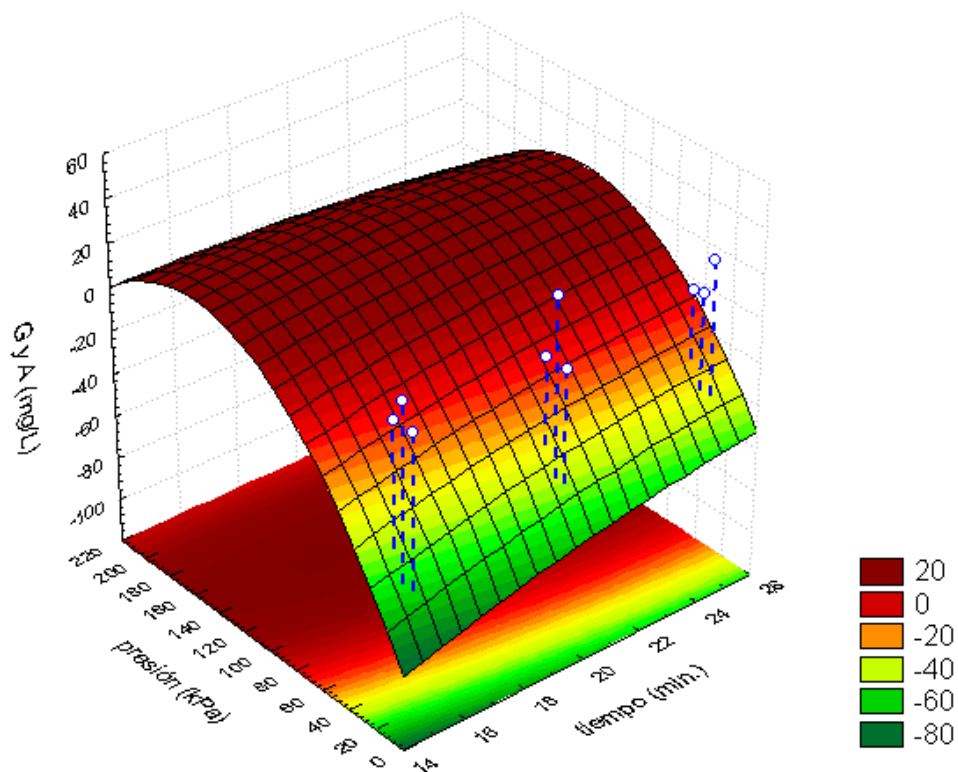
Anexo B

Análisis Estadístico del proceso de Floculación DAF.

⊕ Análisis de la variable de respuesta GyA en el efluente y remoción de GyA.

TRH vs Presión

$$G y A \text{ (mg/L)} = -171.9749 + 7.9854 * x + 1.6715 * y - 0.1299 * x * x - 0.0193 * x * y - 0.0046 * y * y$$

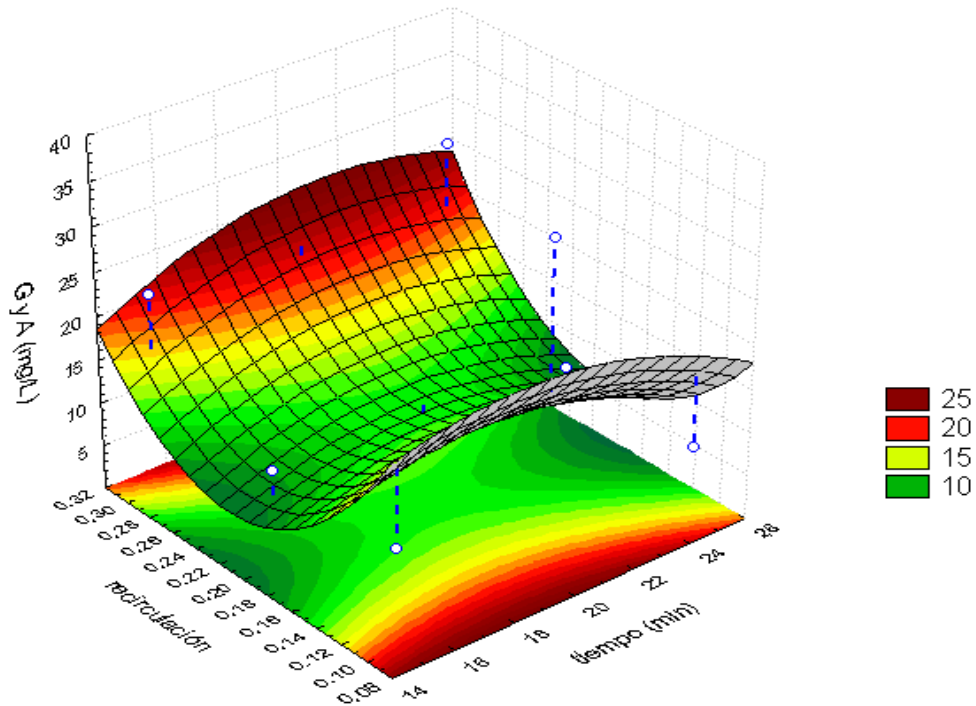


Análisis de la variable GyA (mg/l) vs los factores TRH y Presión.



TRH vs Recirculación

$$G y A = 14.8622 + 4.401 * x - 470.2667 * y - 0.1299 * x * x + 3.78 * x * y + 987.6667 * y * y$$

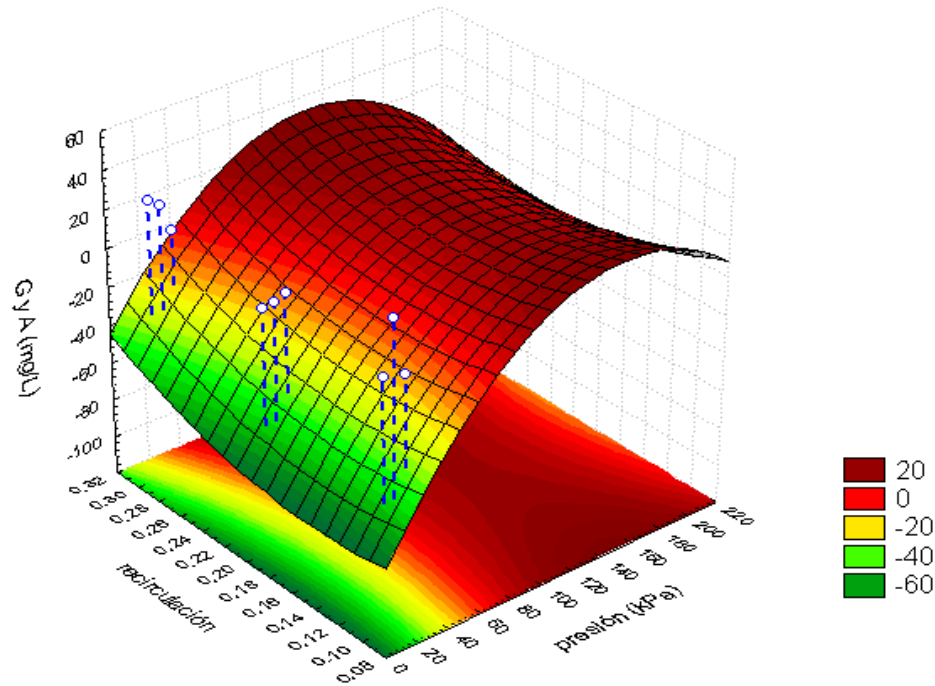


Análisis de la variable GyA (mg/l) vs los factores TRH y Recirculación.



Presión vs Recirculación

$$G y A \text{ (mg/L)} = -57.2005 + 1.4473 * x - 276.4839 * y - 0.0046 * x * x - 0.8047 * x * y + 987.6667 * y * y$$



Análisis de la variable GyA (mg/l) vs los factores Presión y Recirculación.

Regresión Superficial Mixta con el parámetro GyA (mg/L).

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para G y A Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	91.3427	1	91.3427	0.3666	0.5876
recirculación	8.7228	1	8.7228	0.0350	0.8635
tiempo (min.)	3.1167	1	3.1167	0.0125	0.9180
presión (kPa)*recirculación	57.5045	1	57.5045	0.2308	0.6638
presión (kPa)*tiempo (min.)	27.5544	1	27.5544	0.1106	0.7613
recirculación*tiempo (min.)	17.3916	1	17.3916	0.0698	0.8087
Error	747.4196	3	249.1398		

Efecto	Parametros Estimados Parameterization Sigma-limitada									
	G y A (mg/L) Param.	G y A (mg/L) Std.Err	G y A (mg/L) t	G y A (mg/L) p	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt	G y A (mg/L) Beta (β)	G y A (mg/L) St.Err.β	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt
presión (kPa)	0.3393	0.5604	0.6055	0.5876	-1.4	2.1	2.7291	4.5071	-11.6	17.1
recirculación	74.7192	399.3232	0.1871	0.8635	-1196.1	1345.5	0.8528	4.5579	-13.7	15.4
tiempo (min.)	-0.4878	4.3616	-0.1118	0.9180	-14.4	13.4	-0.5261	4.7041	-15.5	14.4
presión (kPa)*recirculación	-1.1881	2.4730	-0.4804	0.6638	-9.1	6.7	-2.0641	4.2964	-15.7	11.6
presión (kPa)*tiempo (min.)	-0.0075	0.0225	-0.3326	0.7613	-0.1	0.1	-1.2293	3.6965	-13.0	10.5
recirculación*tiempo (min.)	4.4580	16.8731	0.2642	0.8087	-49.2	58.2	1.0387	3.9312	-11.5	13.5



“Remoción de aceite en aguas residuales de refinación del petróleo mediante adición de reactivos químicos y separación por membranas de ultrafiltración”

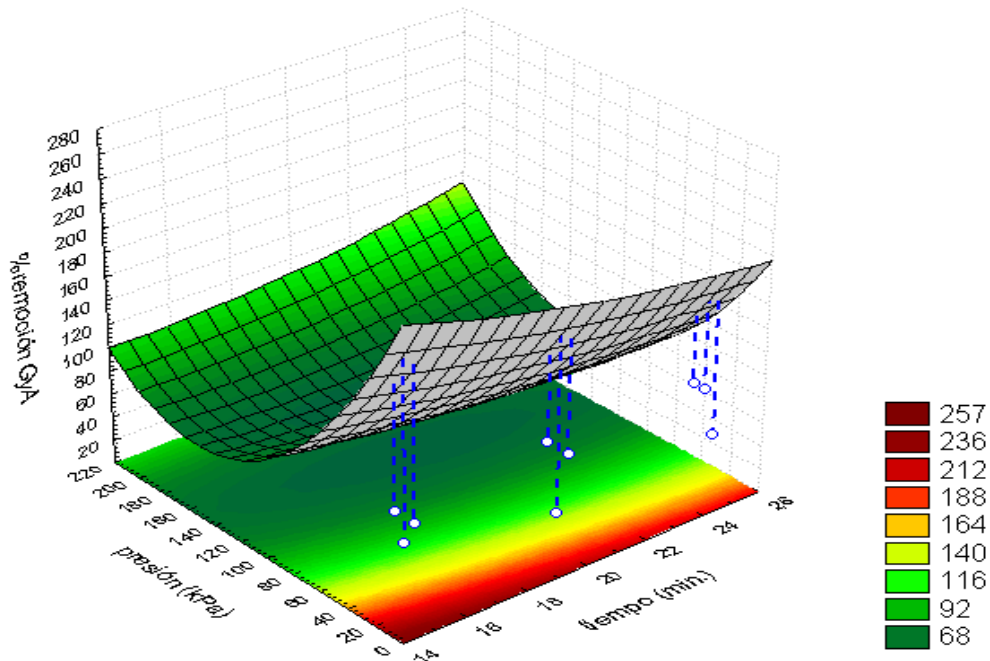


Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual										
	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
G y A (mg/L)	0.87645	0.76816	0.30448	2476.430	6	412.7384	747.4196	3	249.1398	2	0.3638

Variable Dependiente	Prueba del modelo de mezcla completa, df & SS Ajustado para la media (Datos DAF Jessy)										
	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
G y A (mg/L)	0.46020	0.2118	-1.1019	200.822	5	40.1645	747.4196	3	249.1398	0.1612	0.9613

TRH vs Presión

$$\% \text{remoción GyA} = 416.0243 - 14.6677 * x - 3.0724 * y + 0.2387 * x * x + 0.0354 * x * y + 0.0085 * y * y$$

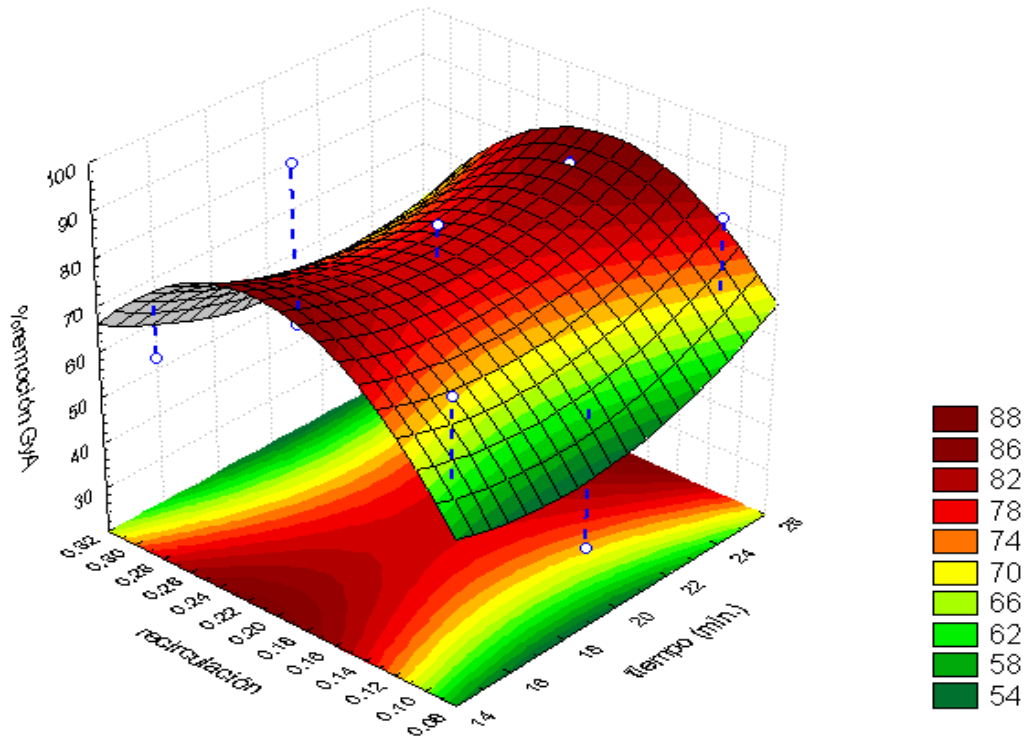


Análisis de la variable %remoción GyA vs los factores TRH y Presión.



TRH vs Recirculación

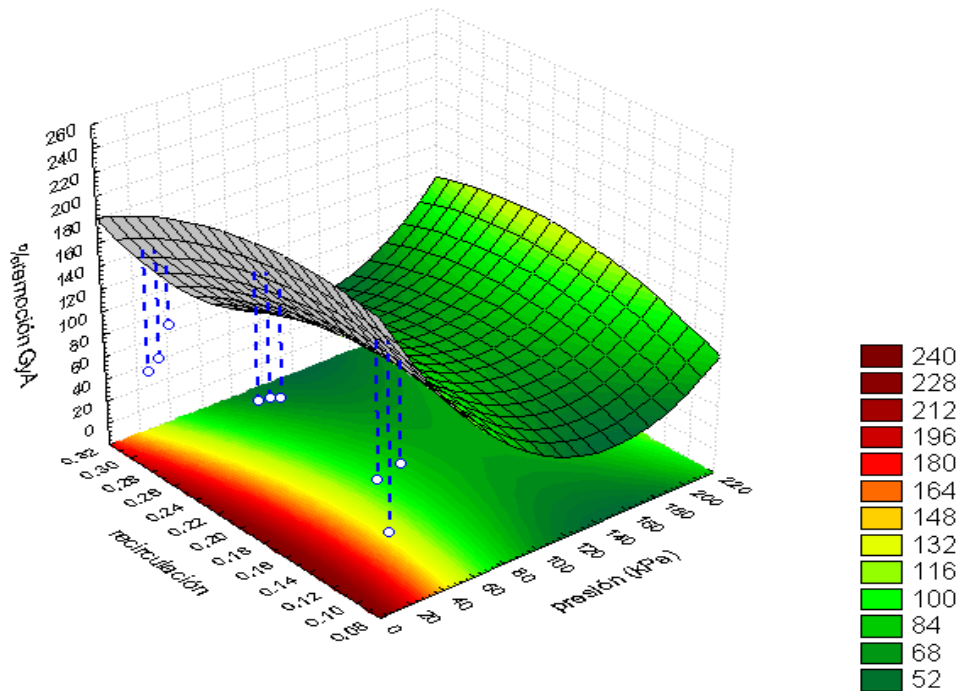
$$\%remoción\ GyA = 72.6889 - 8.0833 * x + 863.6667 * y + 0.2387 * x * x - 6.95 * x * y - 1813.3333 * y * y$$



Análisis de la variable %remoción GyA vs los factores TRH y Recirculación.

Presión vs Recirculación

$$\%remoción\ GyA = 205.2024 - 2.6606 * x + 507.6728 * y + 0.0085 * x * x + 1.4775 * x * y - 1813.3333 * y * y$$



Análisis de la variable %remoción GyA vs los factores Presión y Recirculación.



Regresión Superficial Mixta con el parámetro %remoción GyA.

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para %Remoción Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	67.6178	1	67.6178	0.0727	0.8049
recirculación	4.3823	1	4.3823	0.0047	0.9496
tiempo (min.)	804.5150	1	804.5150	0.8653	0.4209
presión (kPa)*recirculación	371.1413	1	371.1413	0.3992	0.5724
presión (kPa)*tiempo (min.)	94.9749	1	94.9749	0.1022	0.7702
recirculación*tiempo (min.)	354.5224	1	354.5224	0.3813	0.5806
Error	2789.1243	3	929.7081		

Efecto	Parametros Estimados (Datos DAF Jessy) Parameterization Sigma-limitada									
	%remoción GyA Param.	%remoción GyA Std.Err	%remoción GyA t	%remoción GyA p	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt	%remoción GyA Beta (β)	%remoción GyA St.Err.β	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt
presión (kPa)	-0.2920	1.0826	-0.2697	0.8049	-3.7	3.2	-0.6067	2.2497	-7.8	6.6
recirculación	-52.9605	771.3940	-0.0687	0.9496	-2507.9	2402.0	-0.1562	2.2751	-7.4	7.1
tiempo (min.)	7.8378	8.4255	0.9302	0.4209	-19.0	34.7	2.1842	2.3480	-5.3	9.7
presión (kPa)*recirculación	3.0184	4.7773	0.6318	0.5724	-12.2	18.2	1.3550	2.1445	-5.5	8.2
presión (kPa)*tiempo (min.)	-0.0139	0.0435	-0.3196	0.7702	-0.2	0.1	-0.5897	1.8451	-6.5	5.3
recirculación*tiempo (min.)	-20.1277	32.5946	-0.6175	0.5806	-123.9	83.6	-1.2117	1.9623	-7.5	5.0

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción GyA	0.9707	0.9422	0.8267	45496.575	6	7582.762	2789.1243	3	929.7081	8.1561	0.0566

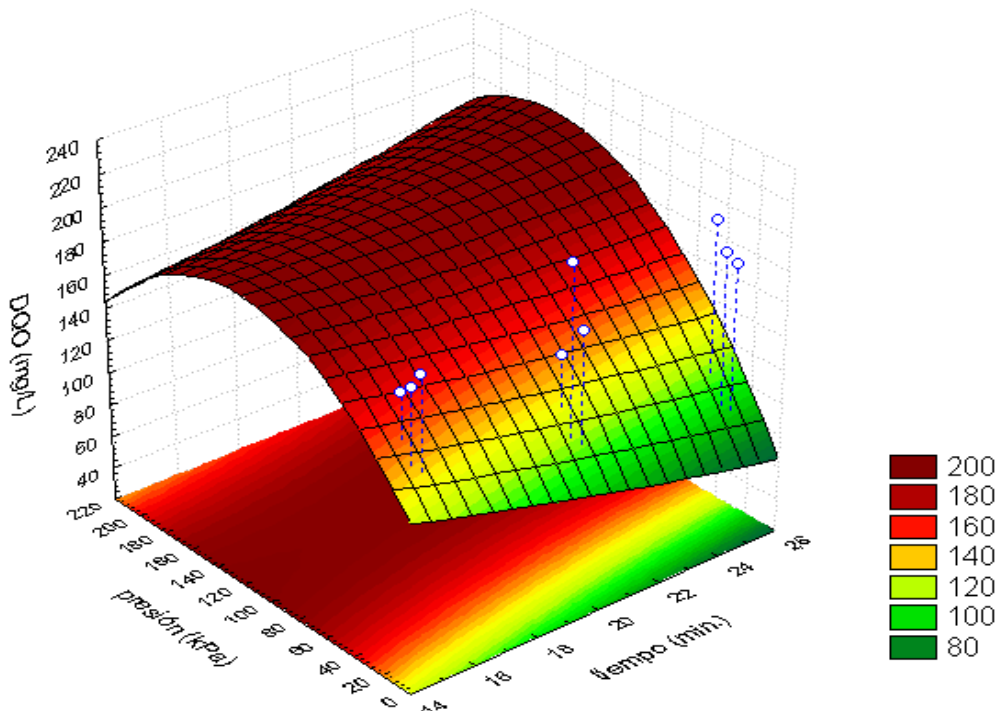
Variable Dependiente	Prueba del modelo de mezcla completa, df & SS Ajustado para la media (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción GyA	0.3584	0.1285	-1.3241	411.131	5	82.2263	2789.1243	3	929.7081	0.0884	0.9885



➤ **Análisis de la variable de respuesta DQO en el efluente y remoción de DQO.**

TRH vs Presión

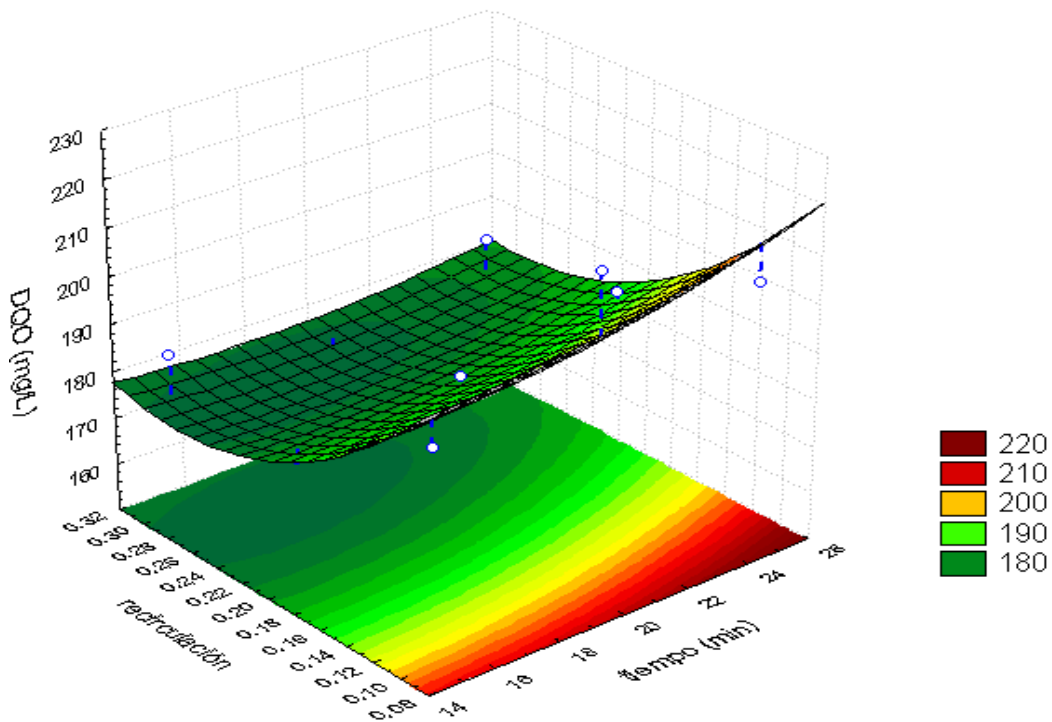
$$DQO \text{ (mg/L)} = 217.7538 - 7.7835 * x + 0.7291 * y + 0.0733 * x * x + 0.0378 * x * y - 0.0053 * y * y$$



Análisis de la variable DQO (mg/l) vs los factores TRH y Presión.

TRH vs Recirculación

$$DQO = 244.7778 - 1.4333 * x - 418.3333 * y + 0.0733 * x * x - 4 * x * y + 883.3333 * y * y$$

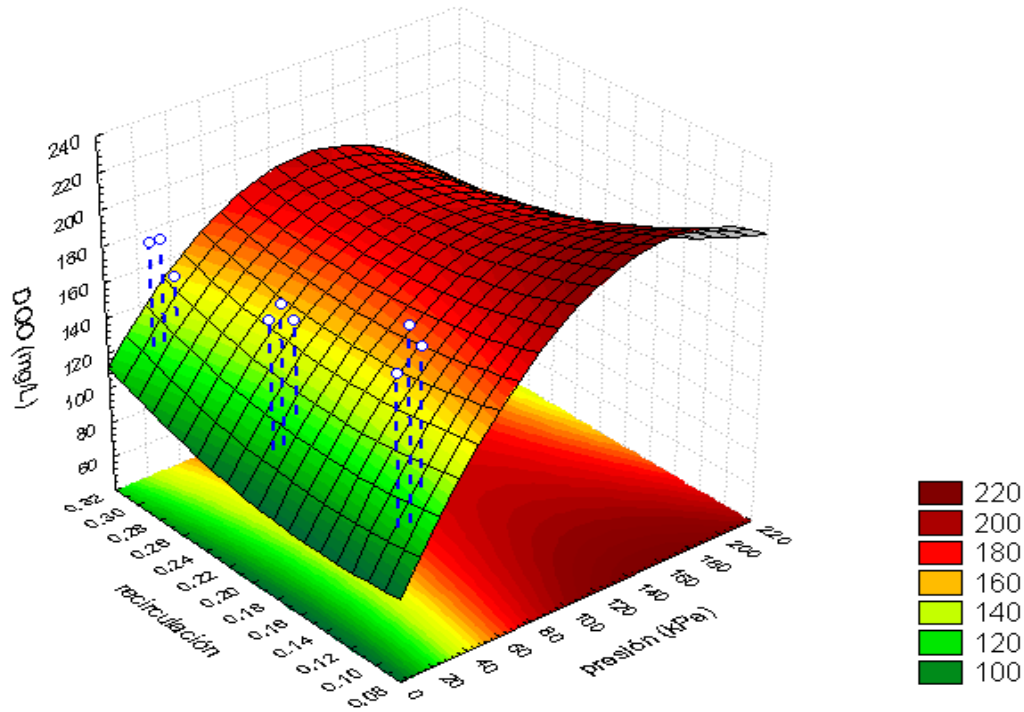


Análisis de la variable DQO (mg/l) vs los factores TRH y Recirculación.



Presión vs Recirculación

$$DQO \text{ (mg/L)} = 101.5705 + 1.8221 \cdot x - 250.767 \cdot y - 0.0053 \cdot x^2 - 1.6857 \cdot x \cdot y + 883.3333 \cdot y^2$$



Análisis de la variable DQO (mg/l) vs los factores Presión y Recirculación.

Regresión Superficial Mixta con el parámetro DQO (mg/L).

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para DQO(m) Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	411.9086	1	411.9086	2.2487	0.2307
recirculación	190.4303	1	190.4303	1.0396	0.3830
tiempo (min.)	2111.5790	1	2111.5790	11.5278	0.0426
presión (kPa)*recirculación	0.3220	1	0.3220	0.0018	0.9692
presión (kPa)*tiempo (min.)	994.2326	1	994.2326	5.4278	0.1022
recirculación*tiempo (min.)	623.0771	1	623.0771	3.4016	0.1623
Error	549.5198	3	183.1733		

Efecto	Parametros Estimados (Datos DAF Jessy) Parameterization Sigma-limitada									
	DQO (mg/L) Param.	DQO (mg/L) Std.Err	DQO (mg/L) t	DQO (mg/L) p	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt	DQO (mg/L) Beta (β)	DQO (mg/L) St.Err.β	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt
presión (kPa)	0.7206	0.4805	1.4996	0.2307	-0.8	2.2	0.5808	0.3873	-0.7	1.8
recirculación	349.1170	342.4002	1.0196	0.3830	-740.6	1438.8	0.3994	0.3917	-0.8	1.6
tiempo (min.)	12.6978	3.7399	3.3953	0.0426	0.8	24.6	1.3725	0.4042	0.1	2.7
presión (kPa)*recirculación	-0.0889	2.1205	-0.0419	0.9692	-6.8	6.7	-0.0155	0.3692	-1.2	1.2
presión (kPa)*tiempo (min.)	-0.0450	0.0193	-2.3298	0.1022	-0.1	0.0	-0.7401	0.3177	-1.8	0.3
recirculación*tiempo (min.)	-26.6835	14.4678	-1.8443	0.1623	-72.7	19.4	-0.6231	0.3378	-1.7	0.5

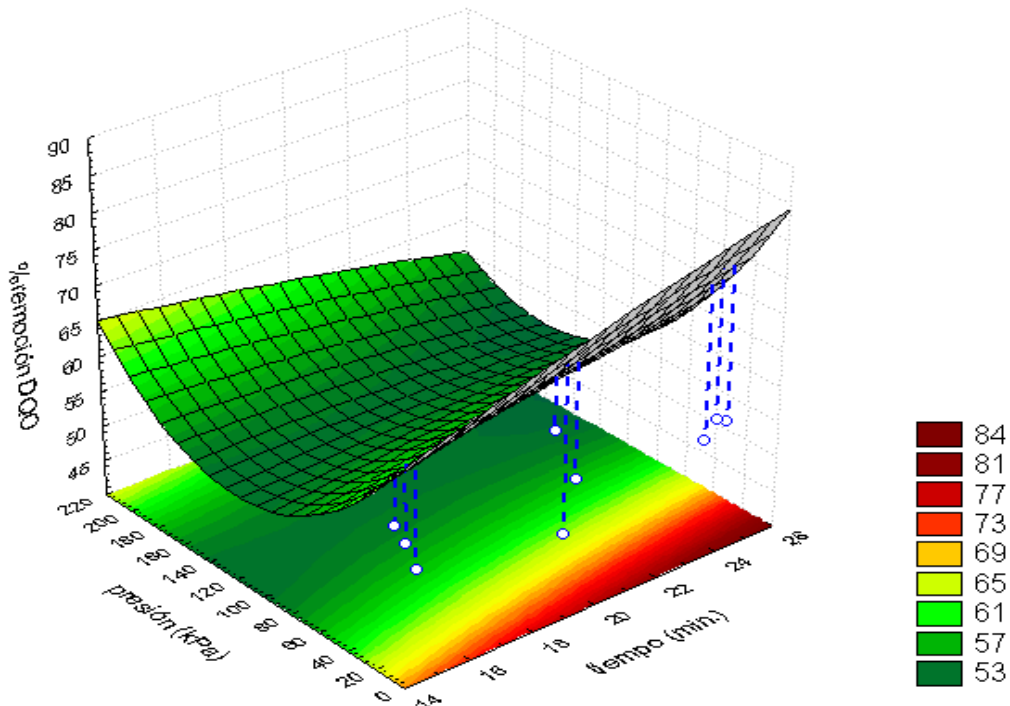


Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
DQO (mg/L)	0.9991	0.9983	0.9949	320414.5	6	53402.4	549.5198	3	183.1733	291.5405	0.0003

Variable Dependiente	Prueba del modelo de mezcla completa, df & SS Ajustado para la media (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
DQO (mg/L)	0.8604	0.7402	0.3073	1566.0358	5	313.2072	549.5198	3	183.1733	1.7099	0.3495

TRH vs Presión

$$\% \text{remoción DQO} = 47.6614 + 1.8617 * x - 0.1778 * y - 0.0173 * x * x - 0.0091 * x * y + 0.0013 * y * y$$

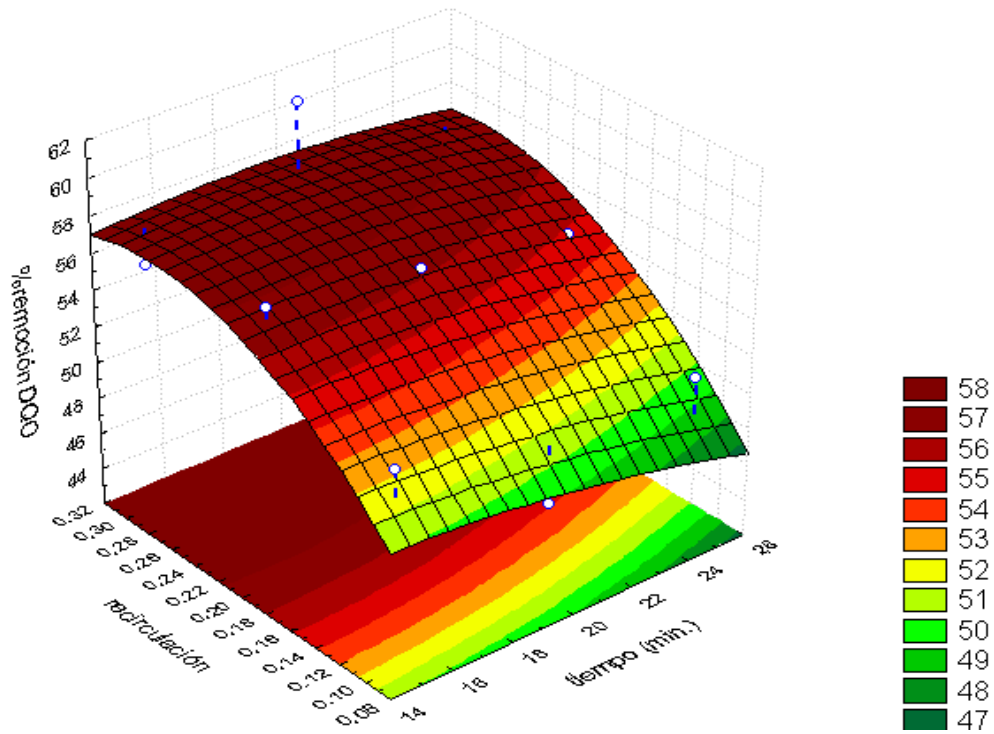


Análisis de la variable %remoción DQO vs los factores TRH y Presión.



TRH vs Recirculación

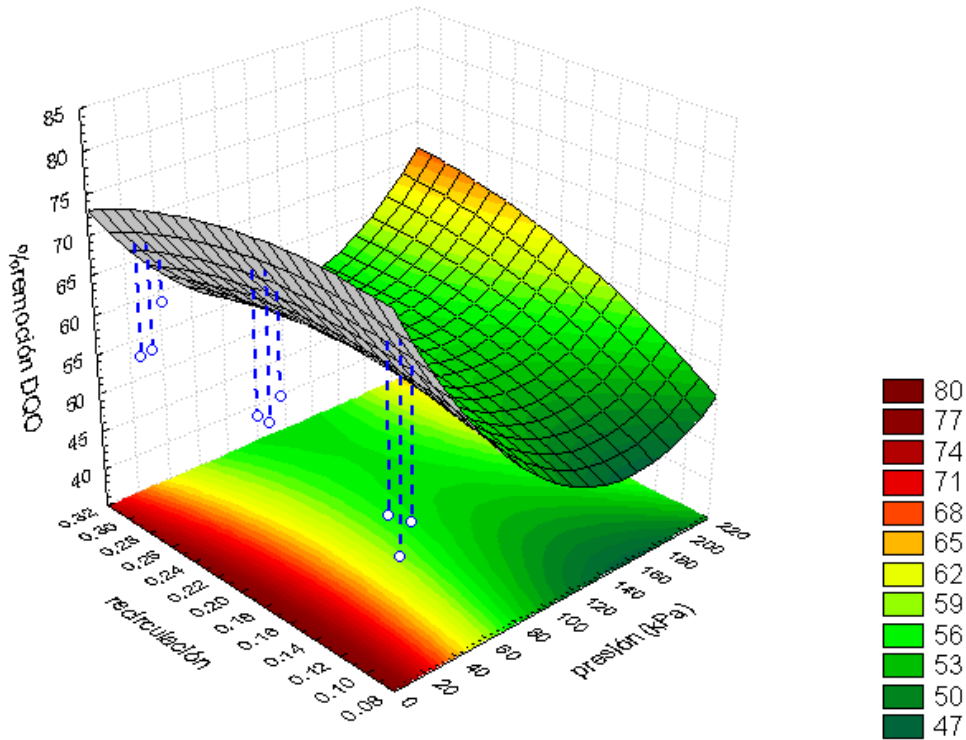
$$\%remoción\ DQO = 41.0889 + 0.3267 * x + 100.3333 * y - 0.0173 * x * x + 1 * x * y - 213.3333 * y * y$$



Análisis de la variable %remoción DQO vs los factores TRH y Recirculación.

Presión vs Recirculación

$$\%remoción\ DQO = 75.5653 - 0.4414 * x + 60.3174 * y + 0.0013 * x * x + 0.4086 * x * y - 213.3333 * y * y$$



Análisis de la variable %remoción DQO vs los factores Presión y Recirculación.



Regresión Superficial Mixta con el parámetro %remoción DQO.

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para %Re Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	19.4605	1	19.4605	0.9871	0.3937
recirculación	0.0032	1	0.0032	0.0002	0.9906
tiempo (min.)	197.9065	1	197.9065	10.0384	0.0505
presión (kPa)*recirculación	30.4884	1	30.4884	1.5465	0.3020
presión (kPa)*tiempo (min.)	139.3453	1	139.3453	7.0680	0.0764
recirculación*tiempo (min.)	26.3527	1	26.3527	1.3367	0.3313
Error	59.1447	3	19.7149		

Efecto	Parametros Estimados (Datos DAF Jessy) Parameterization Sigma-limitada									
	%remoción DQO Param.	%remoción DQO Std.Err	%remoción DQO t	%remoción DQO p	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt	%remoción DQO Beta (β)	%remoción DQO St.Err.β	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt
presión (kPa)	0.1566	0.1577	0.9935	0.3937	-0	0.7	0.4363	0.4392	-1.0	1.8
recirculación	-1.4291	112.3311	-0.0127	0.9906	-359	356.1	-0.0057	0.4441	-1.4	1.4
tiempo (min.)	3.8874	1.2269	3.1683	0.0505	-0	7.8	1.4523	0.4584	-0.0	2.9
presión (kPa)*recirculación	0.8651	0.6957	1.2436	0.3020	-1	3.1	0.5206	0.4187	-0.8	1.9
presión (kPa)*tiempo (min.)	-0.0168	0.0063	-2.6586	0.0764	-0	0.0	-0.9576	0.3602	-2.1	0.2
recirculación*tiempo (min.)	-5.4876	4.7465	-1.1562	0.3313	-21	9.6	-0.4429	0.3831	-1.7	0.8

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción DQO	0.9989	0.9978	0.9934	26807.595	6	4467.932	59.1447	3	19.7149	226.627	0.0005

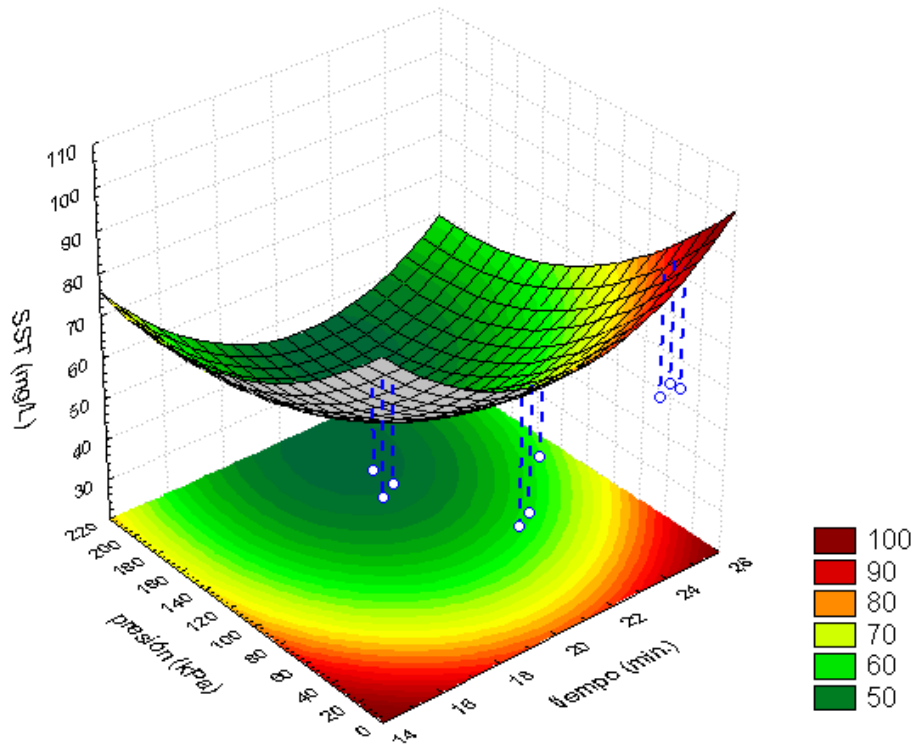
Variable Dependiente	Prueba del modelo de mezcla completa, df & SS Ajustado para la media (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción DQO	0.7221	0.5214	-0.2762	64.4442	5	12.8888	59.1447	3	19.7149	0.6538	0.6843



➤ **Análisis de la variable de respuesta SST en el efluente y remoción de SST.**

TRH vs Presión

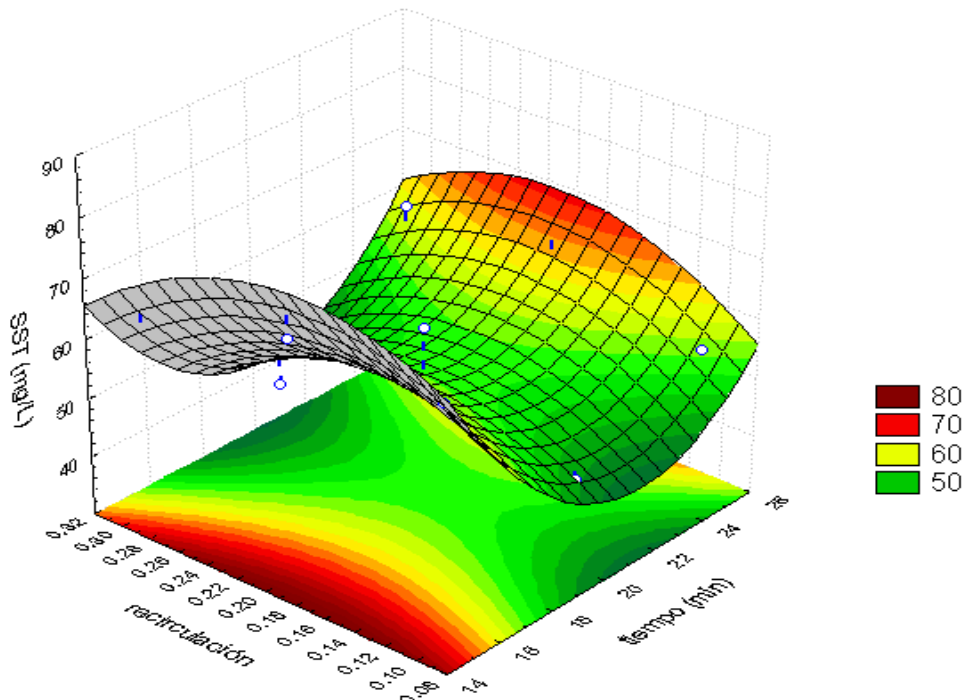
$$SST (mg/L) = 326.6463 - 24.2507 * x - 0.289 * y + 0.6 * x * x - 0.0051 * x * y + 0.001 * y * y$$



Análisis de la variable SST (mg/l) vs los factores TRH y Presión.

TRH vs Recirculación

$$SST = 305 - 26 * x + 191.6667 * y + 0.6 * x * x + 5 * x * y - 750 * y * y$$

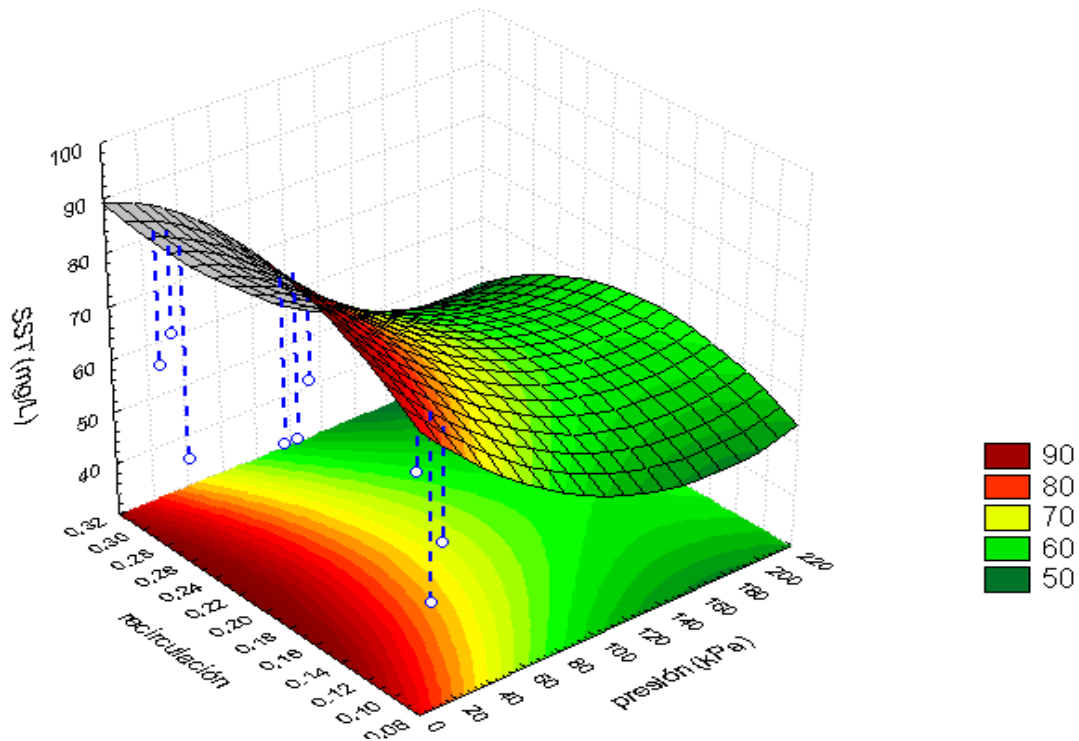


Análisis de la variable SST (mg/l) vs los factores TRH y Recirculación.



Presión vs Recirculación

$$SST \text{ (mg/L)} = 60.8317 - 0.3402 * x + 329.0049 * y + 0.001 * x * x - 0.2542 * x * y - 750 * y * y$$



Análisis de la variable SST (mg/l) vs los factores Presión y Recirculación.

Regresión Superficial Mixta con el parámetro SST (mg/L).

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para SST Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	225.6729	1	225.6729	1.3808	0.3247
recirculación	99.2658	1	99.2658	0.6074	0.4926
tiempo (min.)	49.9581	1	49.9581	0.3057	0.6189
presión (kPa)*recirculación	73.1078	1	73.1078	0.4473	0.5515
presión (kPa)*tiempo (min.)	163.0916	1	163.0916	0.9979	0.3914
recirculación*tiempo (min.)	15.2466	1	15.2466	0.0933	0.7800
Error	490.3196	3	163.4399		

Efecto	Parametros Estimados (Datos DAF Jessy) Parameterization Sigma-limitada									
	SST (mg/L)		SST (mg/L)		SST (mg/L)		SST (mg/L)		SST (mg/L)	
	Param.	Std.Err	t	p	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt	Beta (β)	St.Err.β	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt
presión (kPa)	0.5334	0.4539	1.1751	0.3247	-0.9	2.0	1.3728	1.1683	-2.3	5.1
recirculación	252.0594	323.4311	0.7793	0.4926	-777.2	1281.4	0.9208	1.1815	-2.8	4.7
tiempo (min.)	1.9531	3.5327	0.5529	0.6189	-9.3	13.2	0.6742	1.2194	-3.2	4.6
presión (kPa)*recirculación	-1.3396	2.0030	-0.6688	0.5515	-7.7	5.0	-0.7449	1.1137	-4.3	2.8
presión (kPa)*tiempo (min.)	-0.0182	0.0182	-0.9989	0.3914	-0.1	0.0	-0.9572	0.9582	-4.0	2.1
recirculación*tiempo (min.)	-4.1741	13.6663	-0.3054	0.7800	-47.7	39.3	-0.3112	1.0190	-3.6	2.9



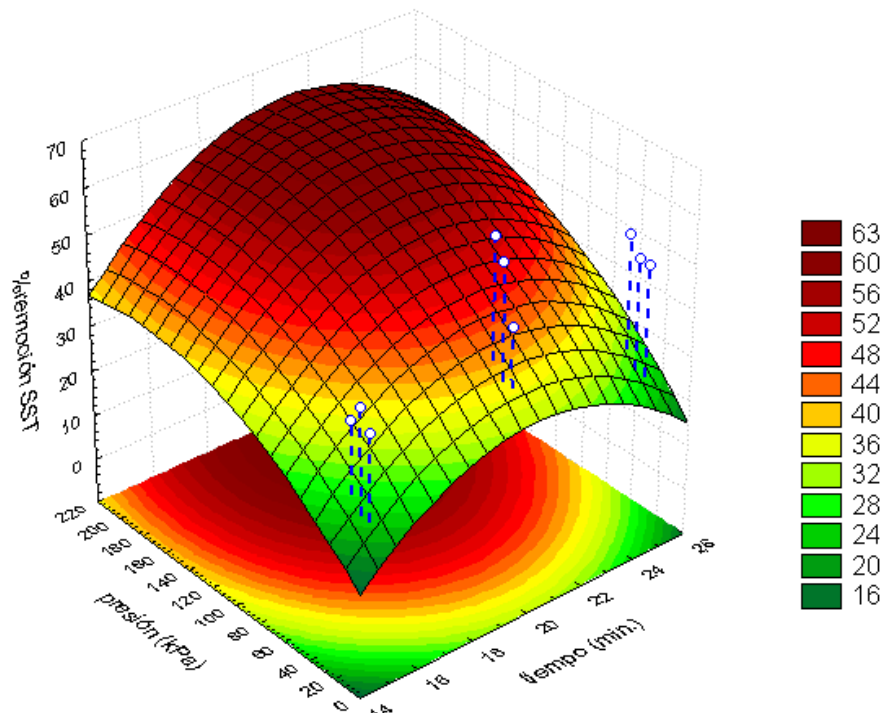
“Remoción de aceite en aguas residuales de refinación del petróleo mediante adición de reactivos químicos y separación por membranas de ultrafiltración”



Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)											
Variable Dependiente	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
SST (mg/L)	0.9922	0.9844	0.9533	30984.681	6	5164.113	490.319	3	163.4397	31.5964	0.0083

Prueba del modelo de mezcla completa, df & SS Ajustado para la media (Datos DAF Jessy)											
Variable Dependiente	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
SST (mg/L)	0.6505	0.4232	-0.5383	359.681	5	71.9362	490.319	3	163.4397	0.4401	0.8022

TRH vs Presión
 $\%remoción\ SST = -172.7941 + 20.2639 * x + 0.2404 * y - 0.5013 * x * x + 0.0043 * x * y - 0.0009 * y * y$

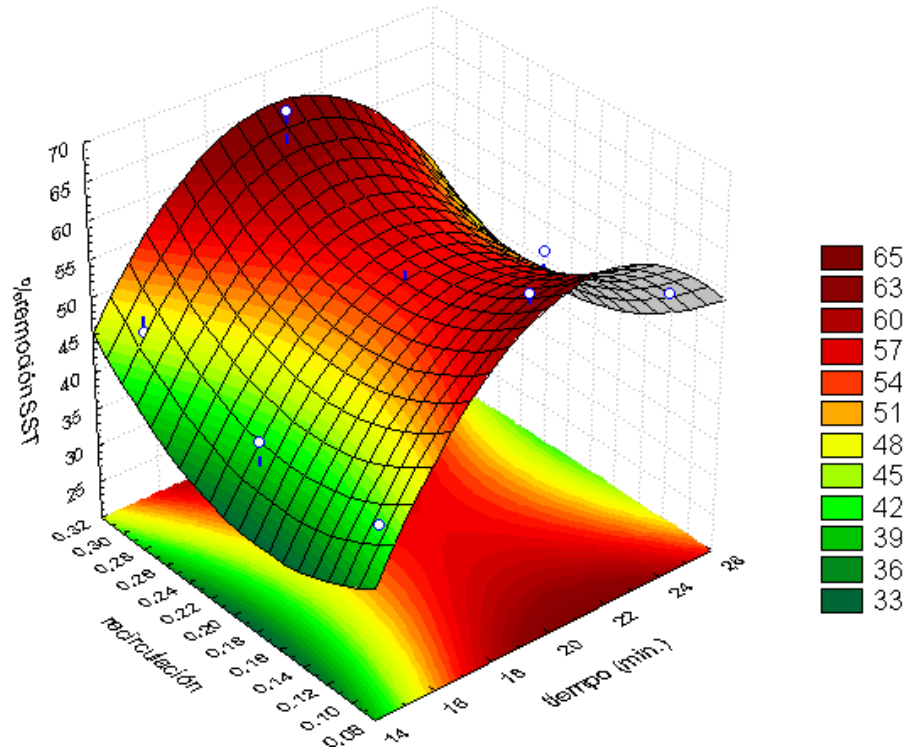


Análisis de la variable %remoción SST vs los factores TRH y Presión.



TRH vs Recirculación

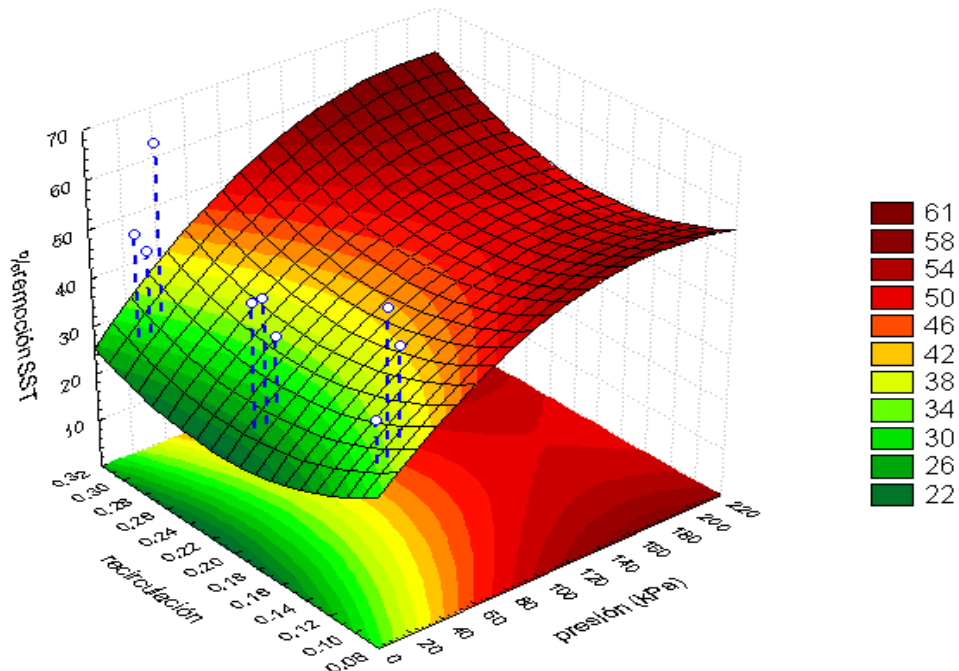
$$\%remoción\ SST = -154.9111 + 21.7333 * x - 159.6667 * y - 0.5013 * x * x - 4.2 * x * y + 626.6667 * y * y$$



Análisis de la variable %remoción SST vs los factores TRH y Recirculación.

Presión vs Recirculación

$$\%remoción\ SST = 49.207 + 0.2844 * x - 274.2815 * y - 0.0009 * x * x + 0.2085 * x * y + 626.6667 * y * y$$



Análisis de la variable %remoción SST vs los factores Presión y Recirculación.



Regresión Superficial Mixta con el parámetro %remoción SST.

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para %Re Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	10.4845	1	10.4845	0.1120	0.7600
recirculación	24.8592	1	24.8592	0.2654	0.6420
tiempo (min.)	370.7966	1	370.7966	3.9593	0.1407
presión (kPa)*recirculación	156.1178	1	156.1178	1.6670	0.2871
presión (kPa)*tiempo (min.)	75.9453	1	75.9453	0.8109	0.4342
recirculación*tiempo (min.)	62.9100	1	62.9100	0.6717	0.4725
Error	280.9530	3	93.6510		

Efecto	Parametros Estimados (Datos DAF Jessy) Parameterization Sigma-limitada									
	%remoción SST Param.	%remoción SST Std.Err	%remoción SST t	%remoción SST p	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt	%remoción SST Beta (β)	%remoción SST St.Err.β	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt
presión (kPa)	-0.1150	0.3436	-0.3346	0.7600	-1.2	1.0	-0.3364	1.0054	-3.5	2.9
recirculación	-126.1383	244.8269	-0.5152	0.6420	-905.3	653.0	-0.5239	1.0168	-3.8	2.7
tiempo (min.)	5.3210	2.6741	1.9898	0.1407	-3.2	13.8	2.0881	1.0494	-1.3	5.4
presión (kPa)*recirculación	1.9576	1.5162	1.2911	0.2871	-2.9	6.8	1.2375	0.9584	-1.8	4.3
presión (kPa)*tiempo (min.)	-0.0124	0.0138	-0.9005	0.4342	-0.1	0.0	-0.7426	0.8246	-3.4	1.9
recirculación*tiempo (min.)	-8.4788	10.3450	-0.8196	0.4725	-41.4	24.4	-0.7188	0.8770	-3.5	2.1

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción SST	0.9942	0.9885	0.9654	24070.5871	6	4011.7641	280.9530	3	93.6510	42.8374	0.0053

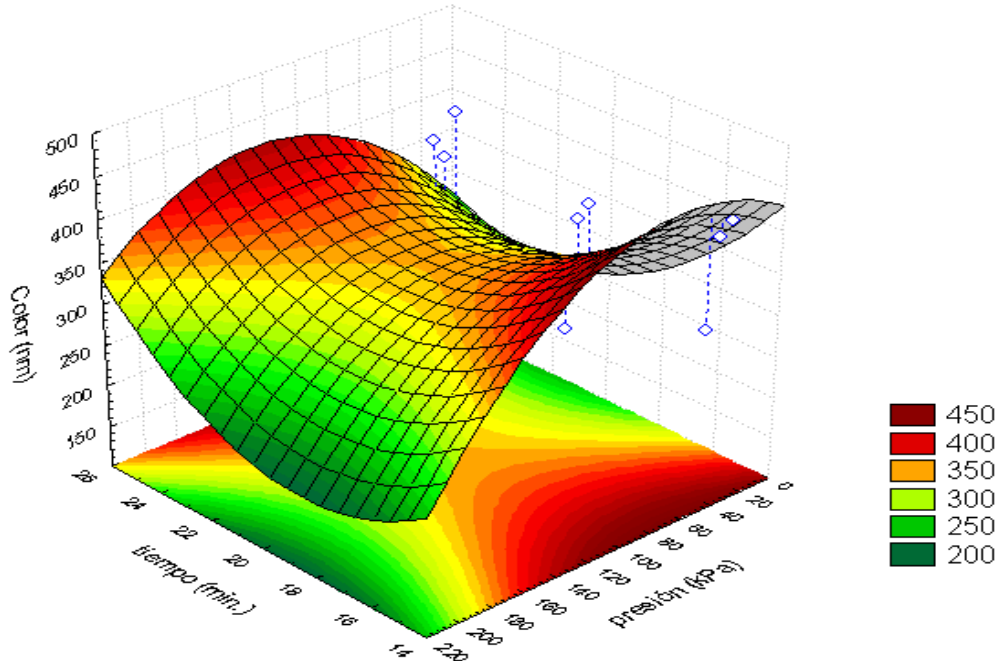
Variable Dependiente	Prueba del modelo de mezcla completa, df & SS Ajustado para la media (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción SST	0.7262	0.5274	-0.2603	313.5026	5	62.7005	280.9530	3	93.6510	0.6695	0.6764



➤ **Análisis de la variable de respuesta Color en el efluente y remoción de Color.**

TRH vs Presión

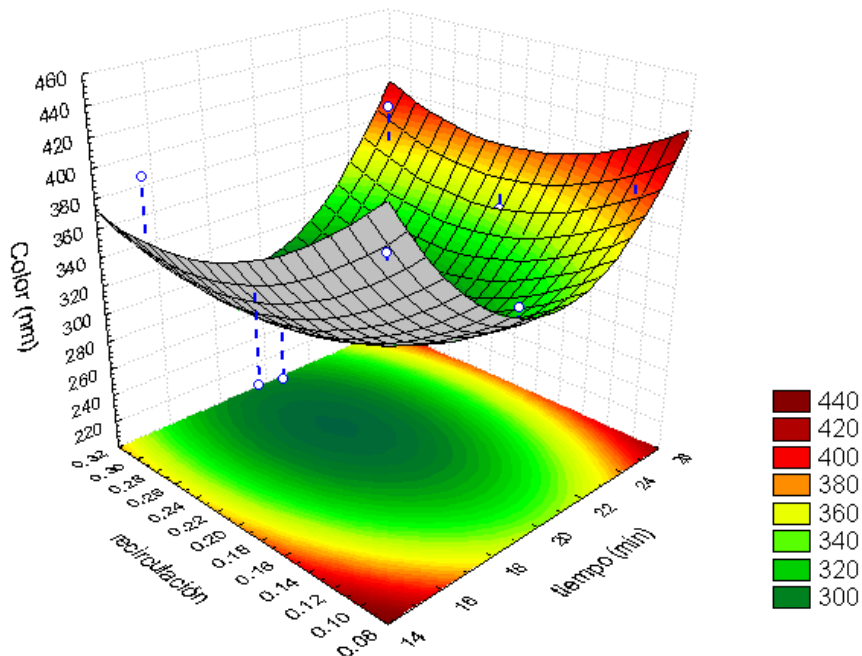
$$\text{Color (nm)} = 1547.8039 - 115.6597 * x - 0.0916 * y + 2.56 * x * x + 0.0939 * x * y - 0.0094 * y * y$$



Análisis de la variable Color (nm) vs los factores TRH y Presión.

TRH vs Recirculación

$$\text{Color} = 1511.6667 - 105.7667 * x - 1525 * y + 2.56 * x * x + 19.5 * x * y + 2350 * y * y$$

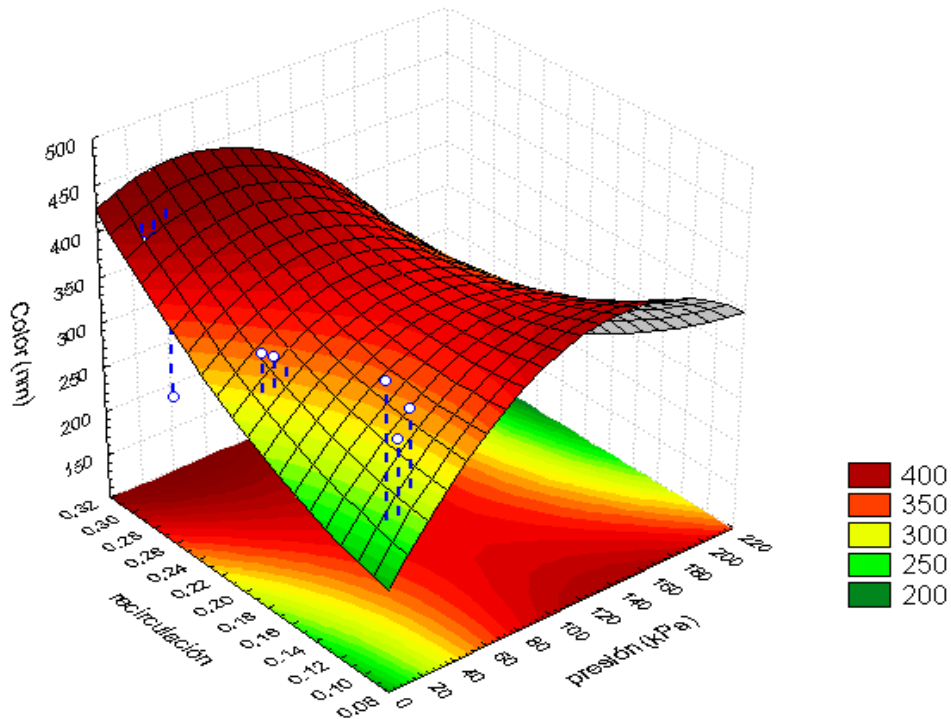


Análisis de la variable Color (nm) vs los factores TRH y Recirculación.



Presión vs Recirculación

$$\text{Color (nm)} = 202.7255 + 3.2566 * x - 55.5827 * y - 0.0094 * x * x - 7.3496 * x * y + 2350 * y * y$$



Análisis de la variable Color (nm) vs los factores Presión y Recirculación.

Regresión Superficial Mixta con el parámetro Color (nm).

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para Color (nr) Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	715.6767	1	715.6767	0.3102	0.6164
recirculación	11215.795	1	11215.795	4.8618	0.1146
tiempo (min.)	3272.1364	1	3272.1364	1.4184	0.3193
presión (kPa)*recirculación	3323.5324	1	3323.5324	1.4407	0.3162
presión (kPa)*tiempo (min.)	270.9626	1	270.9626	0.1175	0.7544
recirculación*tiempo (min.)	5326.4977	1	5326.4977	2.3089	0.2260
Error	6920.7585	3	2306.9195		

Efecto	Parametros Estimados (Datos DAF Jessy) Parameterization Sigma-limitada									
	Color (nm) Param.	Color (nm) Std.Err	Color (nm) t	Color (nm) p	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt	Color (nm) Beta (β)	Color (nm) St.Err.β	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt
	presión (kPa)	0.9499	1.7054	0.5570	0.6164	-4.5	6.4	0.4125	0.7406	-1.9
recirculación	2679.2794	1215.1201	2.2050	0.1146	-1187.8	6546.3	1.6513	0.7489	-0.7	4.0
tiempo (min.)	15.8067	13.2721	1.1910	0.3193	-26.4	58.0	0.9205	0.7729	-1.5	3.4
presión (kPa)*recirculación	-9.0325	7.5253	-1.2003	0.3162	-33.0	14.9	-0.8473	0.7059	-3.1	1.4
presión (kPa)*tiempo (min.)	-0.0235	0.0685	-0.3427	0.7544	-0.2	0.2	-0.2082	0.6074	-2.1	1.7
recirculación*tiempo (min.)	-78.0178	51.3439	-1.5195	0.2260	-241.4	85.4	-0.9815	0.6459	-3.0	1.1



“Remoción de aceite en aguas residuales de refinación del petróleo mediante adición de reactivos químicos y separación por membranas de ultrafiltración”

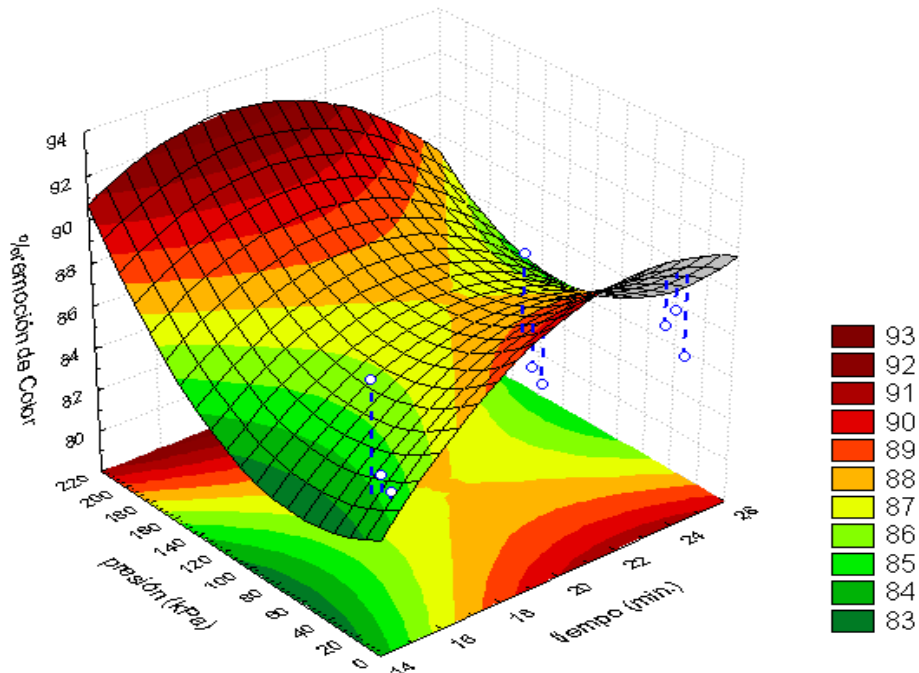


Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)											
Variable Dependiente	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
Color (nm)	0.9969	0.9937	0.9812	109881.2	6	183135	6920.758	3	2306.919	79.3852	0.0022

Prueba del modelo de mezcla completa, df & SS Ajustado para la media (Datos DAF Jessy)											
Variable Dependiente	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
Color (nm)	0.8787	0.7721	0.3922	23443.24	5	4688.65	6920.76	3	2306.92	2.0324	0.2969

TRH vs Presión

$$\% \text{remoción de Color} = 41.0311 + 4.3831 * x + 0.0079 * y - 0.0967 * x * x - 0.0037 * x * y + 0.0003 * y * y$$

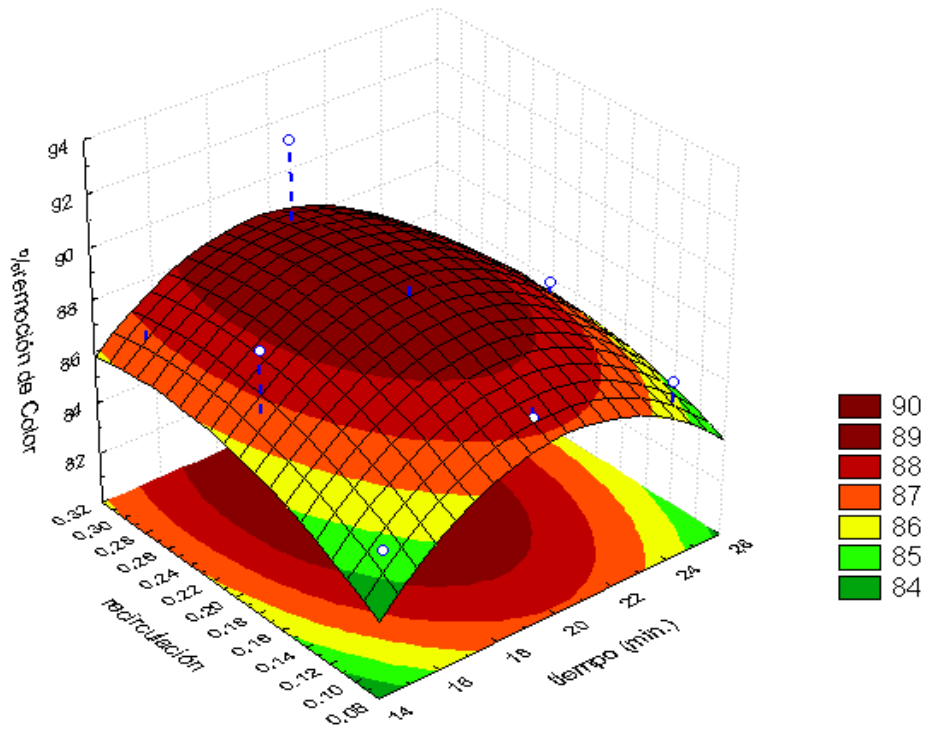


Análisis de la variable %remoción Color vs los factores TRH y Presión.



TRH vs Recirculación

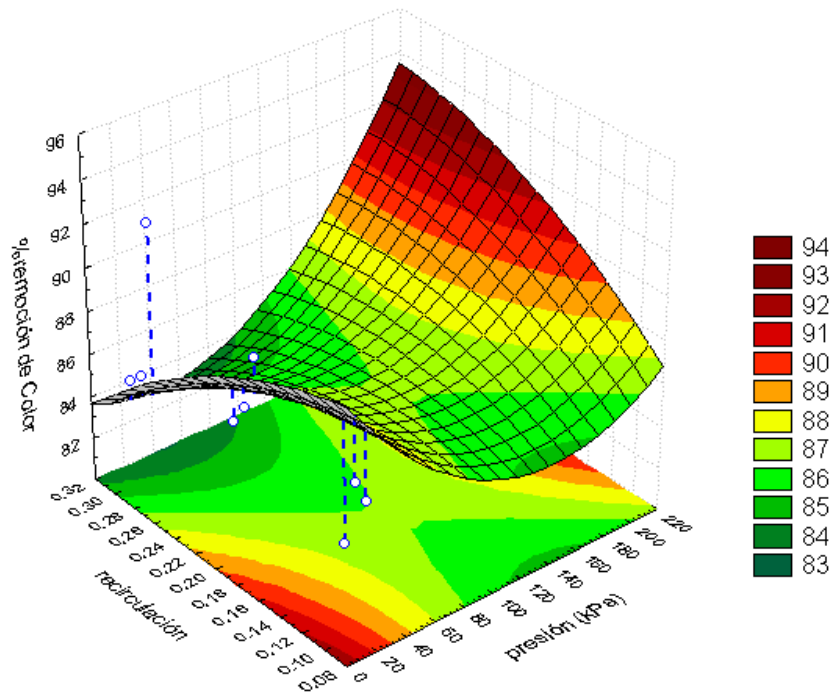
$$\% \text{remoción de Color} = 42.9111 + 3.9833 * x + 58.1667 * y - 0.0967 * x * x - 0.7 * x * y - 91.6667 * y * y$$



Análisis de la variable %remoción Color vs los factores TRH y Recirculación.

Presión vs Recirculación

$$\% \text{remoción de Color} = 92.1047 - 0.1217 * x + 2.9388 * y + 0.0003 * x * x + 0.2807 * x * y - 91.6667 * y * y$$



Análisis de la variable %remoción Color vs los factores Presión y Recirculación.



Regresión Superficial Mixta con el parámetro %remoción Color.

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para %Re Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	69.6203	1	69.6203	5.9495	0.0926
recirculación	0.5304	1	0.5304	0.0453	0.8450
tiempo (min.)	527.7528	1	527.7528	45.0995	0.0067
presión (kPa)*recirculación	56.8814	1	56.8814	4.8608	0.1147
presión (kPa)*tiempo (min.)	354.3591	1	354.3591	30.2820	0.0118
recirculación*tiempo (min.)	70.1277	1	70.1277	5.9928	0.0918
Error	35.1059	3	11.7020		

Efecto	Parametros Estimados (Datos DAF Jessy) Parameterization Sigma-limitada									
	%remoción de Color Param.	%remoción de Color Std.Err	%remoción de Color t	%remoción de Color p	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt	%remoción de Color Beta (β)	%remoción de Color St.Err.β	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt
presión (kPa)	0.2963	0.1215	2.4392	0.0926	-0.1	0.7	0.5190	0.2128	-0.2	1.2
recirculación	-18.4252	86.5430	-0.2129	0.8450	-293.8	257.0	-0.0458	0.2152	-0.7	0.6
tiempo (min.)	6.3480	0.9453	6.7156	0.0067	3.3	9.4	1.4914	0.2221	0.8	2.2
presión (kPa)*recirculación	1.1817	0.5360	2.2047	0.1147	-0.5	2.9	0.4472	0.2028	-0.2	1.1
presión (kPa)*tiempo (min.)	-0.0269	0.0049	-5.5029	0.0118	-0.0	-0.0	-0.9603	0.1745	-1.5	-0.4
recirculación*tiempo (min.)	-8.9519	3.6568	-2.4480	0.0918	-20.6	2.7	-0.4543	0.1856	-1.0	0.1

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción de Color	0.9997	0.9995	0.9984	67903.42	6	11317.24	35.1059	3	11.7020	967.1237	0.0001

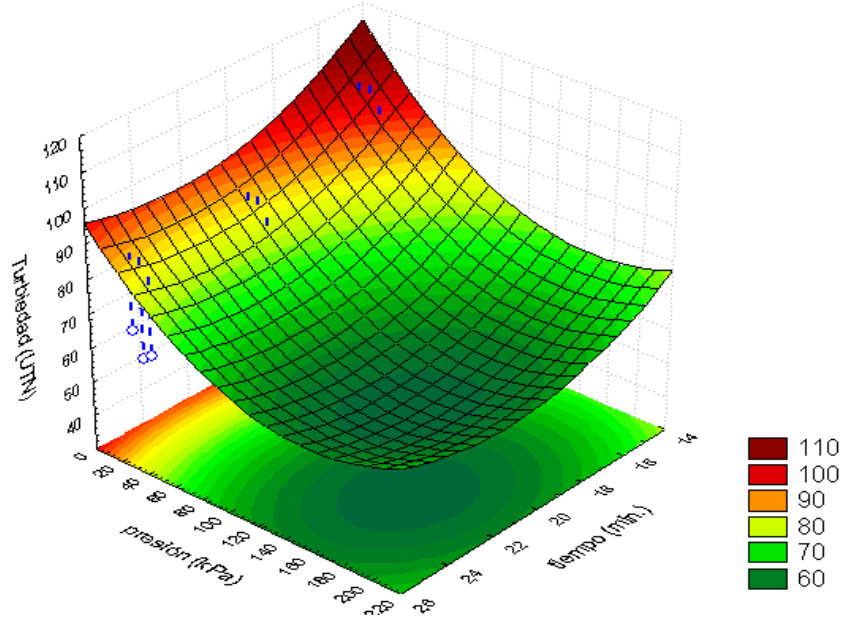
Variable Dependiente	Prueba del modelo de mezcla completa, df & SS Ajustado para la media (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción de Color	0.4402	0.1938	-1.1500	8.4364	5	1.6873	35.1059	3	11.7020	0.1442	0.9688



⊕ **Análisis de la variable de respuesta Turbiedad en el efluente y remoción de Turbiedad.**

TRH vs Presión

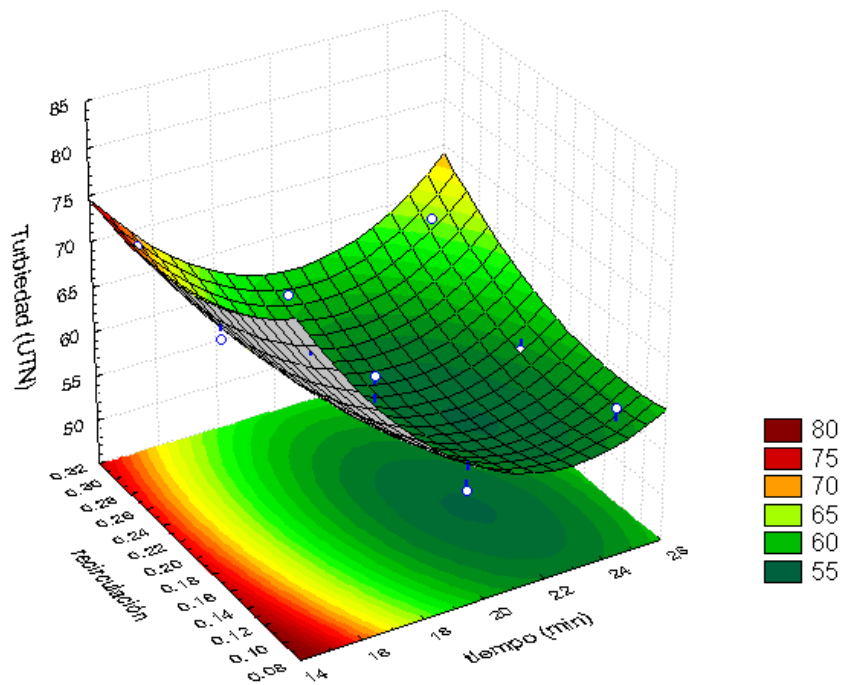
$$\text{Turbiedad (NTU)} = 248.8685 - 13.8498 * x - 0.5513 * y + 0.3067 * x * x + 0.0031 * x * y + 0.0015 * y * y$$



Análisis de la variable Turbiedad (UTN) vs los factores TRH y Presión.

TRH vs Recirculación

$$\text{Turbiedad} = 232.8889 - 14.5 * x - 210 * y + 0.3067 * x * x + 5.5 * x * y + 266.6667 * y * y$$

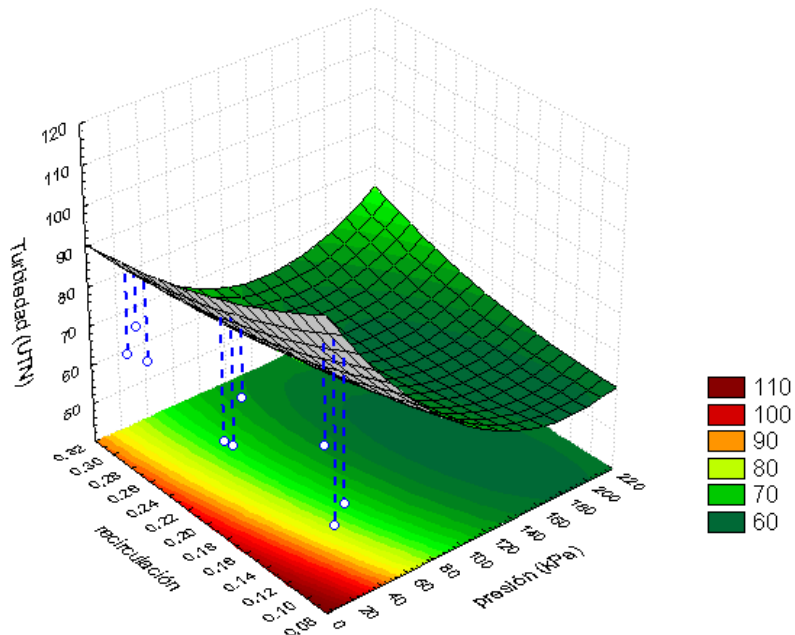


Análisis de la variable Turbiedad (UTN) vs los factores TRH y Recirculación.



Presión vs Recirculación

$$\text{Turbiedad (NTU)} = 126.7291 - 0.623 \cdot x - 197.6157 \cdot y + 0.0015 \cdot x^2 + 0.6647 \cdot x \cdot y + 266.6667 \cdot y^2$$



Análisis de la variable Turbiedad (UTN) vs los factores Presión y Recirculación.

Regresión Superficial Mixta con el parámetro Turbiedad (UTN).

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para Turb Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	116.634	1	116.634	1.0493	0.3811
recirculación	28.3755	1	28.3755	0.2553	0.6482
tiempo (min.)	182.1105	1	182.1105	1.6383	0.2906
presión (kPa)*recirculación	0.0437	1	0.0437	0.0004	0.9854
presión (kPa)*tiempo (min.)	238.9955	1	238.9955	2.1501	0.2388
recirculación*tiempo (min.)	46.4682	1	46.4682	0.4180	0.5640
Error	333.4658	3	111.1553		

Efecto	Parametros Estimados (Datos DAF Jessy) Parameterization Sigma-limitada									
	Turbiedad (NTU) Param.	Turbiedad (NTU) Std.Err	Turbiedad (NTU) t	Turbiedad (NTU) p	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt	Turbiedad (NTU) Beta (β)	Turbiedad (NTU) St.Err.β	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt
presión (kPa)	0.3835	0.3743	1.0243	0.3811	-0.8	1.6	0.9199	0.8980	-1.9	3.8
recirculación	134.7643	266.7276	0.5053	0.6482	-714.1	983.6	0.4588	0.9081	-2.4	3.3
tiempo (min.)	3.7290	2.9133	1.2800	0.2906	-5.5	13.0	1.1997	0.9373	-1.8	4.2
presión (kPa)*recirculación	-0.0327	1.6519	-0.0198	0.9854	-5.3	5.2	-0.0170	0.8560	-2.7	2.7
presión (kPa)*tiempo (min.)	-0.0221	0.0150	-1.4663	0.2388	-0.1	0.0	-1.0799	0.7365	-3.4	1.3
recirculación*tiempo (min.)	-7.2870	11.2704	-0.6466	0.5640	-43.2	28.6	-0.5064	0.7833	-3.0	2.0

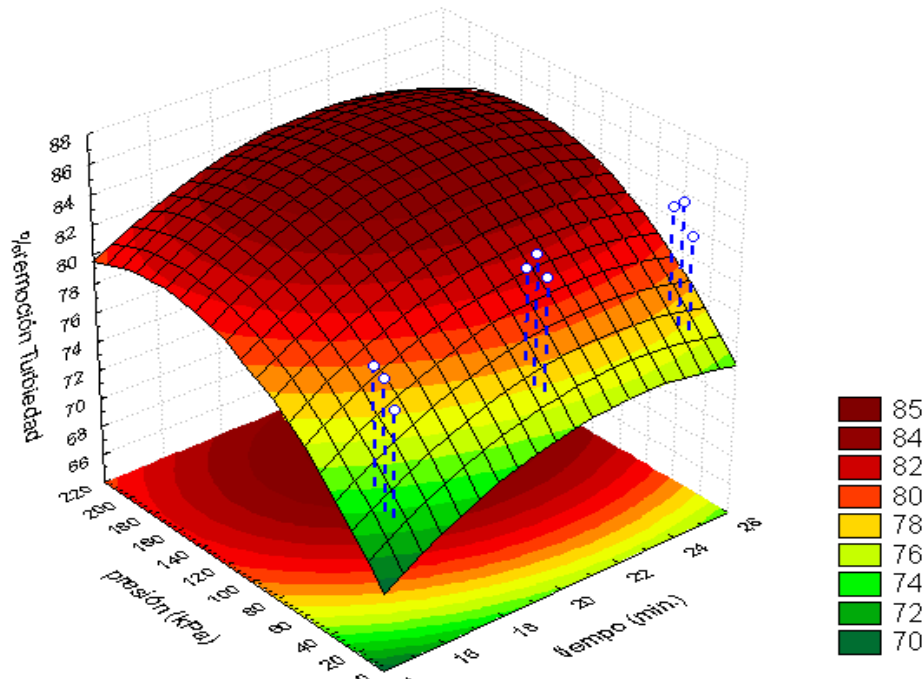


Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustado R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
Turbiedad (NTU)	0.9954	0.9908	0.9724	35898.53	6	5983.09	333.4658	3	111.1553	53.8264	0.0038

Variable Dependiente	Prueba del modelo de mezcla completa, df & SS Ajustado para la media (Datos DAF Jessy)										
	Múltiple R	Múltiple R ²	Ajustado R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
Turbiedad (NTU)	0.3655	0.1336	-1.3104	51.4230	5	10.2846	333.4658	3	111.1553	0.0925	0.9874

TRH vs Presión

$$\% \text{remoción Turbiedad} = 33.5055 + 3.7033 * x + 0.1497 * y - 0.082 * x * x - 0.0008 * x * y - 0.0004 * y * y$$

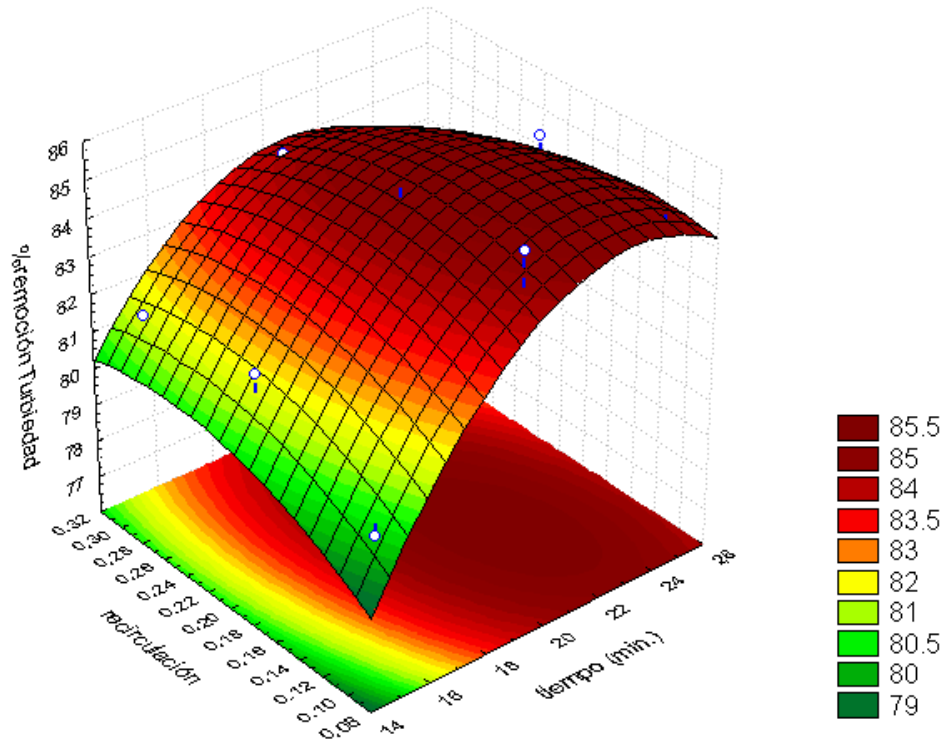


Análisis de la variable %remoción Turbiedad vs los factores TRH y Presión.



TRH vs Recirculación

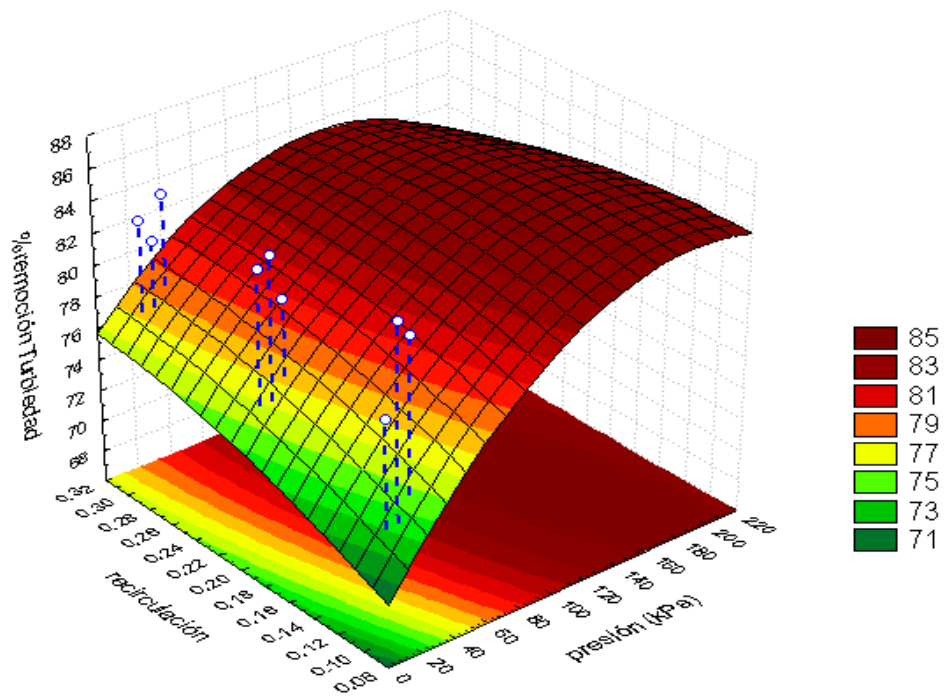
$$\% \text{remoción Turbiedad} = 38.0333 + 3.8733x + 55.3333y - 0.082x^2 - 1.45x^2y - 70y^2$$



Análisis de la variable %remoción Turbiedad vs los factores TRH y Recirculación.

Presión vs Recirculación

$$\% \text{remoción Turbiedad} = 66.2982 + 0.1682x + 51.8643y - 0.0004x^2 - 0.1738x^2y - 70y^2$$



Análisis de la variable %remoción Turbiedad vs los factores Presión y Recirculación.



Regresión Superficial Mixta con el parámetro %remoción Turbiedad.

Efecto	Pruebas univariantes de Significancia para %Re Parameterization Sigma-limitada Descomposition de la Hipótesis Efectiva				
	SS	Degr. de Freedom	MS	F	p
presión (kPa)	41.4100	1	41.4100	9.3147	0.0553
recirculación	3.4778	1	3.4778	0.7823	0.4416
tiempo (min.)	467.6409	1	467.6409	105.1909	0.0020
presión (kPa)*recirculación	29.8898	1	29.8898	6.7234	0.0809
presión (kPa)*tiempo (min.)	235.0907	1	235.0907	52.8810	0.0054
recirculación*tiempo (min.)	87.9983	1	87.9983	19.7942	0.0211
Error	13.3370	3	4.4457		

Efecto	Parametros Estimados (Datos DAF Jessy) Parameterization Sigma-limitada									
	%remoción Turbiedad Param.	%remoción Turbiedad Std.Err	%remoción Turbiedad t	%remoción Turbiedad p	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt	%remoción Turbiedad Beta (β)	%remoción Turbiedad St.Err.β	-95.00% Cnf.Lmt	+95.00% Cnf.Lmt
presión (kPa)	0.2285	0.0749	3.0520	0.0553	-0.0	0.5	0.4172	0.1367	-0.0	0.9
recirculación	47.1799	53.3422	0.8845	0.4416	-122.6	216.9	0.1223	0.1382	-0.3	0.6
tiempo (min.)	5.9756	0.5826	10.2562	0.0020	4.1	7.8	1.4634	0.1427	1.0	1.9
presión (kPa)*recirculación	0.8566	0.3304	2.5929	0.0809	-0.2	1.9	0.3379	0.1303	-0.1	0.8
presión (kPa)*tiempo (min.)	-0.0219	0.0030	-7.2719	0.0054	-0.0	-0.0	-0.8153	0.1121	-1.2	-0.5
recirculación*tiempo (min.)	-10.0279	2.2539	-4.4491	0.0211	-17.2	-2.9	-0.5305	0.1192	-0.9	-0.2

Variable Dependiente	Prueba de SS Modelo Entero vs SS Residual (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción Turbiedad	0.9999	0.9998	0.9994	62514.14	6	10419.02	13.3370	3	4.4457	2343.64	0.0000

Variable Dependiente	Prueba del modelo de mezcla completa, df & SS Ajustado para la media (Datos DAF Jessy)										
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustada R ²	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
%remoción Turbiedad	0.7174	0.5147	-0.2942	14.1430	5	2.8286	13.3370	3	4.4457	0.6363	0.6933



"Remoción de aceite en aguas residuales de refinación del petróleo mediante adición de reactivos químicos y separación por membranas de ultrafiltración"



Anexo C
Cotizaciones.



COTIZACION para:
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGIA EL AGUA
Paseo Cuauhnahuac 8532,
Progreso Jiutepec, Mor.
62550. MEXICO
AT'N: DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
REF: MEMBRANAS Y SERVICIOS PALL

No: **JB04009**
Fecha: Octubre 29, 2010 Vendedor JLB
Vigencia: 30 días
Tiempo de Entrega: 1) 4-6 semanas;
2) 2 semanas
Condiciones de Pago: 50% con su O.C.+ 50%
contra entrega

Partida	CANT. Piezas	DESCRIPCIÓN Y NUMERO DE PARTE	PRECIO USD	IMPORTE USD
1	1	Módulo de Ultrafiltración por Membrana tipo Fibra Hueca, escala Laboratorio, marca PALL Microza, Num. de Parte XUFP-003, con la siguiente descripción: Diámetro interior de fibra: 0.7 mm. Diámetro exterior de membrana: 1.3 mm Tamaño de poro nominal: 10,000 Daltons de Corte de peso molecular Area de filtración total: 0.02 m2 Longitud de Módulo: 102 mm. Material de la membrana: PVDF Material del housing: Polisulfona Potting: Resina Epoxy Sellos: Silicón Temperatura máxima: 50°C Rango de pH: 2-10	362.00	362.00
2	64	Horas de Laboratorio de SLS de PALL para las siguientes actividades: a) 2 pruebas de microfiltración: 8 horas b) 2 Pruebas de ultrafiltración: 8 horas c) Limpieza de membranas: 16 horas d) 3 pruebas de coalescencia Liquido/Liquido a nivel de laboratorio con diferentes medios: 32 horas	122.00	7,808.00

NOTAS:

- Los precios son en US Dólares y se debe agregar el IVA
- Precios LAB México, D.F.

Gracias por brindarnos la oportunidad de atenderles.
ING. JOSE LUIS BUSTOS P.

Sistemas Industriales de México, S.A. DE C.V.
Zamora # 93, Col. Condesa, 06140, México, D.F.
Tel. 5324-0469, 5286-1067/Fax. 5211-3443/E-mail: jlbustos@simex-sa.com.mx



“Remoción de aceite en aguas residuales de refinación del petróleo mediante adición de reactivos químicos y separación por membranas de ultrafiltración”



CLIENTE:

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGIA EL AGUA
 Paseo Cuauhnahuac 8532, Progreso Jiutepec, Mor.
 62550. MEXICO
 AT'N: DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
 REF: MEMBRANAS Y SERVICIOS PALL

Fecha: Febrero 20, 2011 Vendedor DS
 Vigencia: 30 días
 Tiempo de Entrega: 6-8 semanas;
 4 semanas
 Condiciones de Pago: 50% con su O.C.+ 50%
 contra entrega

DESCRIPCIÓN Y NÚMERO DE PARTE	PRECIO USD	IMPORTE USD
Modulo de membranas de microfiltración a escala industrial con capacidad de filtración de 190 L/s costos de capital (equipo)	1.8 M	1.8 M
Costos de operación y mantenimiento	30,000	30,000
	1,830,000.00	1,830,000.00

NOTAS:

1. Los precios son en US Dólares y se debe agregar el IVA
2. Precios LAB México, D.F.

Gracias por brindarnos la oportunidad de atenderles.



PALL CORPORATION
 Dionisio Sánchez, Project Specialist
Scientific & Laboratory Services (SLS) Department
 Retorno 815 # 3 int. 3, El Centinela, C.P. 04450, México DF
 (5255) 5549.2913 phone (5255) 5689.4274 phone/fax
 dionisio_sanchez@pall.com email
Please consider the environment before printing this email.