

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Técnica



TESIS DOCTORAL

Un nuevo método de tratamiento para las aguas residuales de fábricas de pasta de sulfato

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Juan José Rodríguez Jiménez

DIRECTOR:

Ángel Vián Ortuño

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

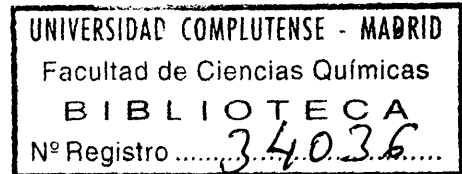
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

UN NUEVO METODO DE TRATAMIENTO PARA LAS AGUAS
RESIDUALES DE FABRICAS DE PASTA AL SULFATO

MEMORIA

que para optar al grado de Doctor en Química
Industrial, presenta

JUAN JOSE RODRIGUEZ JIMENEZ



El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios de la Cátedra de Química Industrial de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, por iniciativa y bajo la dirección de su titular el Prof. Dr. D. Angel Vian Ortuño, a quien expreso mi más profundo y sincero agradecimiento.

Asimismo, deseo hacer llegar mi gratitud a los Organismos Oficiales del Ministerio de Educación y Ciencia y del Plan de Desarrollo por la Beca concedida para la realización del trabajo, a los Dres. González - García y Rodríguez Jiménez por sus valiosos consejos y a todas aquellas personas que de una u otra forma me han prestado su colaboración.

b 16605834

i 33953314

INDICE

	<u>Pag.</u>
1. - INTRODUCCION	1
2. - EL PROBLEMA DE CONTAMINACION PLANTEADO POR EL SECTOR PASTERO-PAPELERO	5
2. 1. - EVALUACION Y ALCANCE DEL PROBLEMA	5
2. 2. - LA LEY ANTE EL PROBLEMA; LEGISLACION Y REGULAMENTACIONES AL RESPECTO EN ALGUNOS PAISES	7
2. 3. - DIFICULTAD DE DAR UN TRATAMIENTO GENERAL AL PROBLEMA	9
2. 4. - NECESIDAD DE CONCRETAR EL PROBLEMA	12
2. 4. 1. - Los procesos de obtención de pasta, fuente principal de contaminación	13
2. 4. 2. - El proceso al sulfato y su importancia relativa dentro del sector pastero	13
2. 4. 3. - El objeto concreto del trabajo	17
3. - ALGUNOS METODOS DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA FABRICACION DE PASTA AL SULFATO	19
3. 1. - ELIMINACION DE SOLIDOS EN SUSPENSION	19
3. 2. - TRATAMIENTOS BIOLOGICOS	19
3. 3. - TRATAMIENTOS DE COAGULACION	23
3. 4. - OTROS METODOS DE TRATAMIENTO	25
3. 5. - BREVE CRITICA DE LOS METODOS EXPUESTOS	26
4. - EL METODO PROPUESTO	28
4. 1. - DESCRIPCION	28
4. 2. - JUSTIFICACION TEORICA	29
4. 2. 1. - Composición química de la madera	29
4. 2. 1. 1. - La celulosa noble	30
4. 2. 1. 2. - Las hemicelulosas	30
4. 2. 1. 3. - La fracción lignínica	34
4. 2. 1. 4. - Extractos de la madera	42

4. 2. 2. - Comportamiento de los componentes de la ma dera en el proceso de cocci3n al sulfato	44
4. 2. 3. - Composici3n de las lejías negras residuales	52
4. 2. 4. - El método propuesto debe eliminar del agua residual tratada la fracci3n más contaminan te	54
4. 3. - VIABILIDAD DEL METODO PROPUESTO: DIVISION DE LA CORRIENTE RESIDUAL TOTAL	57
4. 4. - POSIBILIDAD DE EMPLEAR OTROS ACIDOS DISTIN TOS AL SULFURICO	60
5. - PARTE EXPERIMENTAL	62
5. 1. - PREPARACION DE LAS AGUAS RESIDUALES	62
5. 2. - PLAN DE TRABAJO	66
5. 3. - PROPIEDADES DETERMINADAS EN LAS AGUAS EN SAYADAS	68
5. 3. 1. - Descripci3n de las propiedades contaminantes medidas	69
5. 3. 1. 1. - Los sólidos disueltos	69
5. 3. 1. 2. - La demanda química de oxígeno	69
5. 3. 1. 3. - La demanda biológica de oxígeno	70
5. 3. 1. 4. - El color	72
5. 3. 1. 5. - La capacidad espumante	72
5. 3. 1. 6. - La estabilidad de la espuma	73
5. 3. 2. - Número de determinaciones realizadas	74
5. 4. - METODOS EMPLEADOS PARA LA EVALUACION DE LAS PROPIEDADES CONTAMINANTES	75
5. 4. 1. - Determinaci3n del contenido en sólidos disuel tos	75
5. 4. 2. - Medida de la demanda química de oxígeno	78
5. 4. 3. - Medida de la demanda biológica de oxígeno	78
5. 4. 4. - Medida del color	86
5. 4. 4. 1. - Selecci3n de la longitud de onda adecuada para la medida de las ab sorbancias	88

5.4.4.2. - Relación entre la absorbancia y la concentración en la escala patrón de Pt-Co. Calibrado del espectrofotómetro en unidades de color	92
5.4.4.3. - Variación de la absorbancia de las aguas ensayadas en función del grado de dilución de las muestras ...	96
5.4.5. - Medida de la capacidad espumante	99
5.4.6. - Medida de la estabilidad de la espuma	101
5.5. - FORMA PRACTICA DE EFECTUAR LA FLOCULACION	102
6. - RESULTADOS OBTENIDOS. INTERPRETACION Y DISCUSION	103
6.1. - EL TRATAMIENTO DE COAGULACION A BASE DE ACIDO	103
6.1.1. - Caracterización de las aguas residuales ensayadas	103
6.1.2. - Eficacia del tratamiento con ácido	104
6.1.2.1. - Disminución del contenido en sólidos disueltos	104
6.1.2.2. - Disminución de la D. Q. O.	107
6.1.2.3. - Disminución de la D. B. O.	109
6.1.2.4. - Disminución del color	110
6.1.2.5. - Disminución de la capacidad espumante	116
6.1.2.6. - Disminución de la estabilidad de la espuma	119
6.1.2.7. - Resumen estadístico	121
6.1.3. - Determinación de la dosis de ácido necesaria	123
6.1.4. - Estudio sobre el pH de coagulación	129
6.1.4.1. - Influencia del contenido en materia lignínica sobre el valor de pH_i	130
6.1.4.2. - Influencia del tiempo de almacenamiento del agua residual en el valor de pH_i	136

6. 1. 5. - Separación del precipitado obtenido	141
6. 2. - ENSAYOS DE ADSORCION	157
6. 2. 1. - Influencia del pH sobre la capacidad de los adsorbentes ensayados	160
6. 2. 2. - Determinación del tiempo de contacto neces_a rio	161
6. 2. 3. - Determinación de la capacidad de los adsor_ bentes ensayados	162
6. 2. 3. 1. - Variación de la capacidad adsor_ bente con la superficie específica	168
6. 2. 4. - Justificación y economía del tratamiento de - adsorción	170
6. 3. - ESTUDIO CINETICO DEL PROCESO DE DEGRADA- CION BIOLOGICA AEROBIA	180
6. 3. 1. - Construcción de un modelo matemático ideal para el estudio de la autodepuración de una corriente	191
7. - ESTUDIO ECONOMICO DEL METODO DE TRATAMIENTO PROPUESTO	198
7. 1. - DATOS DE PARTIDA	198
7. 2. - DESCRIPCION GENERAL DE LA PLANTA DE TRA_ TAMIENTO	199
7. 3. - CALCULOS JUSTIFICATIVOS	202
7. 3. 1. - Balances de materia	202
7. 3. 2. - Diseño de los aparatos	205
7. 4. - PRESUPUESTO	220
7. 5. - ESTIMACION DE LOS COSTES ANUALES	231
7. 6. - ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS ...	234
8. - CONCLUSIONES	238
APENDICE; - ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE ALGUNOS DE LOS METODOS DE MEDIDA DE LA D. Q. O. ELEC CION DEL MAS APRÒPIADO PARA AGUAS RESI DUALES DE FABRICAS DE PASTA AL SULFATO	243
BIBLIOGRAFIA	260

1.- INTRODUCCION

1. - INTRODUCCION

La expansión demográfica, unida al creciente desarrollo industrial del llamado mundo civilizado, han transformado en agotables, recursos naturales que hasta ahora podían ser utilizados por el hombre sin preocupación alguna, dada su abundancia; uno de estos recursos es, sin duda, el agua.

Es un hecho tan evidente como alarmante que tanto los mares como las aguas continentales han sufrido en un período de tiempo muy corto modificaciones tan extensas que sólo una inmediata y eficaz política de lucha contra la contaminación puede evitar sean fatalmente irreversibles.

La sociedad debe protegerse contra las agresiones a su entorno natural y vital, ya que del estado de éste depende su futura supervivencia. El uso, y en su caso alteración, de los recursos naturales deben estar, pues, legalmente fiscalizados en toda comunidad consciente.

Un sector industrial caracterizado por sus necesidades de agua y por la cantidad de sustancias contaminantes con que modifica las características de la empleada es el de fabricación de pastas para papel u otros usos.

El presente trabajo pretende ofrecer una solución viable para la lucha contra el grave problema de contaminación del agua que el aludido sector plantea.

Concretamente, las fábricas de pasta al sulfato, que llevan a cabo la recuperación, por evaporación y calcinación, de sus lejías negras concentradas, se encuentran con el problema de no poder tratar por este método otras corrientes más diluidas, cuyo potencial contaminante vierten prácticamente íntegro en las aguas receptoras, con el consiguiente perjuicio para

las mismas. Entre estas aguas residuales, a veces llamadas "intratables", se encuentran las resultantes de los últimos lavados de la pasta obtenida, que contienen básicamente los mismos compuestos que las lejías negras procedentes del lejiado de la madera. Una buena proporción de estos compuestos la constituyen derivados de la fracción lignínica del vegetal tratado o la misma lignina más o menos degradada.

El coloide lignínico contenido en estas aguas precipita al alcanzar su punto isoeléctrico por modificación del pH del medio. Se propone, pues, un tratamiento de estas aguas con ácido sulfúrico, que logre la separación de los compuestos lignínicos por coagulación y floculación.

Para hacer viable el tratamiento, el ácido debe añadirse solamente a la corriente que lo necesite; por tanto, el primer paso consiste en la división de la corriente total de vertido de una fábrica de este tipo en otras tres que son (1):

Corriente I ($\approx 20\%$ del caudal residual total):

- a) Aguas que proceden del parque de madera.
- b) Parte de las aguas de evaporación de la batería de evaporadores.

Corriente II ($\approx 70\%$ del caudal residual total):

- a) Aguas de caustificación.
- b) Aguas procedentes de los hidrociclones de depuración de la pasta.
- c) Parte de las aguas de los secadores de pasta (las que no se reciclan).
- d) Aguas de rebose y recuperación de fibras de las máquinas secapasta.

e) Aguas de lavado y refrigeración de la central térmica.

Corriente III ($\approx 10\%$ del caudal residual total):

- a) Aguas procedentes de las últimas operaciones de lavado de la pasta (clasificador y espesador).
- b) Reboses del clasificador.
- c) Reboses accidentales de leñas negras de la sección de evaporación.

Sólo sobre la corriente III tiene sentido la aplicación del tratamiento de coagulación propuesto a base de ácido y sobre ella se centra el presente trabajo.

Posterior al paso de coagulación y floculación, se propone el tratamiento de las aguas en cuestión con adsorbente, habiéndose ensayado el efecto del carbón activo y tierras bentoníticas.

Finalmente se propone un tratamiento por aireación que elimine las sustancias biodegradables, a las que el tratamiento ácido se ha comprobado que apenas afecta; la aireación podría ser común a las tres corrientes antes citadas.

El resultado del tratamiento de las aguas objeto del trabajo se ha evaluado mediante la evolución de sus características contaminantes más importantes, para lo cual se han determinado, antes, a lo largo y después del mismo, los valores de:

- Contenido en sólidos.
- Demanda química de oxígeno (D. Q. O.).
- Demanda biológica de oxígeno (D. B. O.).

- Color
- Capacidad espumante y estabilidad de la espuma formada.

En todas ellas se observaron apreciables reducciones.

Se han empleado en los ensayos aguas residuales resultantes del tratamiento de maderas de las especies Fagus sylvática (frondosa) y Pinus sylvestris (conífera), comparándose las diferencias existentes entre unas y otras en cuanto a contaminación y eficacia del tratamiento de depuración propuesto se refiere.

Se incluye un estudio comparativo entre algunos de los métodos aprobados para la medida de la D. Q. O. en su aplicación a las aguas objeto del trabajo.

Se ha estudiado también la marcha del proceso de degradación biológica natural para las aguas residuales procedentes del tratamiento de maderas de diferentes especies, comparándose los resultados obtenidos con las distintas aguas, antes y después del tratamiento ácido propuesto.

Para terminar, se realiza una estimación del coste total de una instalación para el tratamiento de las aguas residuales de una fábrica que produzca 400 Tm/día de pasta al sulfato cruda.

2. - EL PROBLEMA DE CONTAMINACION PLANTEADO
POR EL SECTOR PASTERO-PAPELERO

2. - EL PROBLEMA DE CONTAMINACION PLANTEADO POR EL SECTOR PASTERO-PAPELERO

La industria pastero-papelera es una de las que utilizan mayores cantidades de agua. Por una parte, el consumo específico, expresado en metros cúbicos por tonelada de pasta, es elevado y, por otra, la producción es generalmente considerable.

Una fábrica de 500 Tm/día de pasta al sulfato blanqueada utiliza unos 100.000 m³/día de agua, lo que equivale al consumo de una ciudad de medio millón de habitantes (2).

La existencia de agua abundante y apropiada es, pues, -- una condición necesaria para el funcionamiento de las fábricas de -- pasta de papel; los cursos de agua han venido sirviendo para la eva -- cuación de los excedentes, con el consiguiente deterioro de aqué -- llos.

2. 1. - EVALUACION Y ALCANCE DEL PROBLEMA

Existen algunas limitaciones que impiden generalizar el problema de contaminación derivado del sector pastero-papelero; no obstante, pueden señalarse algunas características no deseables -- que se presentan prácticamente en todos los vertidos del citado sec -- tor en mayor o menor extensión.

Se emplea en todo el mundo como indicador de condicio -- nes de contaminación el índice clásico "materias en suspensión". En 1970 la industria papelera arrojó un total de 3,8 MM de Tm de mate -- rias sólidas en suspensión (2). Los sólidos en suspensión originan -- depósitos de cieno en los cauces receptores, pudiendo llegar a modifi -- car las características de la flora y la fauna del fondo de los mis -- mos.

Dos parámetros indicadores de la cantidad de materias oxidables presentes en un vertido son la demanda química de oxígeno (D. Q. O.) y la demanda biológica de oxígeno (D. B. O.). El primero de ellos es una medida de la cantidad de materia oxidable por vía química y el segundo mide la susceptible de ser degradada por vía biológica aerobia.

En este último proceso, ciertos microorganismos emplean el oxígeno disuelto en el agua, con lo que la concentración de éste en la misma se verá afectada, pudiéndose llegar a situaciones difíciles de soportar por algunos de los organismos vivos presentes y, en algunos casos, hasta a condiciones anaerobias.

En 1970, la industria papelera arrojó un total de 6 MM. de Tm de D. B. O.₅(2), aunque debe tenerse en cuenta que la mitad de esta cantidad provenía de fábricas que utilizaban el proceso al bi sulfito, de las cuales las que emplean el de calcio no llevan a cabo la recuperación de las lejías negras concentradas.

El color de los efluentes de la industria pastero-papelera tiene su origen en la lignina y otros compuestos orgánicos de la madera, aunque, también, en el caso de algunas papeleras, en los tintes utilizados. A parte de ser un indicador de contaminación demasiado visible, comunica cierta opacidad al agua, lo que dificulta la entrada de luz y, por consiguiente, la producción de oxígeno por la función clorofílica de las plantas verdes acuáticas.

La capacidad de formación de espumas y la estabilidad de las mismas hacen a los vertidos papeleros indeseables no sólo desde el punto de vista estético sino, también, por la dificultad que para la aireación natural de las aguas supone la disposición sobre su superficie de una capa de espuma que, por otra parte, dificultará así mismo la entrada de luz. Estas dos circunstancias suponen una disminución de la concentración de oxígeno disuelto en las aguas receptoras pero, además, ha de tenerse en cuenta que la naturaleza orgánica de las sustancias que originan la espuma lleva, generalmente, consi

go una demanda de oxígeno.

2. 2. - LA LEY ANTE EL PROBLEMA: LEGISLACION Y REGLAMENTACIONES AL RESPECTO EN ALGUNOS PAISES;

El carácter eminentemente social de las consecuencias derivadas de la contaminación del medio, impone necesariamente una actitud de defensa en toda comunidad consciente.

La dificultad de una reglamentación legal adecuada, en materia de lucha contra la contaminación, nace de la existencia de dos factores contrapuestos que la ley debe tener en cuenta; El desarrollo industrial y la protección del medio ambiente; en este sentido, las disposiciones legales deben contemplar lo segundo sin impedir lo primero.

A continuación se resume la situación existente en algunos países en materia de legislación contra la contaminación y que es aplicable a la industria de pasta y del papel:

- En Canadá se exige el empleo de las mejores técnicas existentes para el tratamiento de los efluentes; sólo cuando éstas no bastan para impedir la contaminación se tiene en cuenta la capacidad de asimilación de las aguas receptoras. Las industrias colaboran con las autoridades competentes en la fijación de las normas aplicables. Se fijan valores máximos admisibles para la D. B. O. y los sólidos en suspensión. Para fábricas de pasta kraft se permiten hasta 29 kg de D. B. O. por Tm de pasta seca al aire en el caso de fábricas ya existentes y 15 kg de D. B. O. (2) por Tm de pasta seca al aire para las nuevas o modificadas. No obstante, estos valores se refieren a los efluentes antes de sufrir un tratamiento de reducción de la toxicidad que, si es biológico, puede reducir las cifras anteriores en un 75-90%.

- En Francia se fijan normas mínimas generales, a la vez que se dictan otras más rigurosas para cada caso particular, cuando éste lo requiere;

los causantes de la contaminación pagan una tasa y este dinero se emplea en la lucha contra el citado problema.

Desde 1972 existe un programa de lucha contra la contaminación causada por la industria pastero-papelera. Se fijan normas para los sólidos en suspensión, color, materias oxidables y desechos sólidos. Para fábricas de pasta kraft cruda se establece un máximo permitido de 2,5 kg de materias en suspensión y 5 kg de D. B. O. por Tm de pasta (2). Cada fábrica se define por su posición en la cuenca hidrográfica correspondiente y la naturaleza e importancia de su producción.

- En Japón se fijan normas para la D. Q. O., D. B. O, materias en suspensión, pH y contenido en mercurio de los efluentes. Para fábricas de pasta al sulfato se admiten como máximo: 200 ppm para la D. Q. O., 120 ppm para la D. B. O y 150 ppm para las materias en suspensión, como promedios diarios (2).

- En Estados Unidos, el objetivo perseguido consiste en la eliminación de toda clase de elementos que contaminen las aguas para antes de 1985. En el período intermedio, la fijación de valores límite se hará suponiendo la utilización de las mejores técnicas de que se disponga en el momento en materia de lucha contra la contaminación. Como datos indicativos temporales se señalan 4,5 kg de materias en suspensión y la misma cantidad de D. B. O. por Tm de pasta, para las fábricas de pasta al sulfato cruda (2).

- En España, el principio inspirador de la legislación existente en materia de contaminación de aguas es el de evitar la disminución de la calidad de las aguas empleadas. El Reglamento de Actividades Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas de 1961 y el Decreto de 5 de Junio de 1963 junto con algunos textos actuales muestran la voluntad de llegar a

una mejor coordinación entre los diversos departamentos ministeriales interesados. Las fábricas de pasta de papel y de papel, en construcción o proyectadas, deberán respetar desde un principio las normas fijadas.

Las sanciones derivadas del incumplimiento de la legislación en los distintos países van desde multas de hasta 5.000\$/día (Canadá) hasta penas de prisión (Suecia, Japón) y suspensión de la producción. En España han sido cerradas temporalmente algunas fábricas por falta de instalaciones de tratamiento.

2,3,- DIFICULTAD DE DAR UN TRATAMIENTO GENERAL AL PROBLEMA.

Es difícil generalizar, tanto cualitativamente como cuantitativamente, el problema de contaminación derivado del sector pastero-papelero; hay muchas circunstancias que lo concretan a cada caso particular. Entre otras pueden citarse:

1) La materia prima empleada: Esta puede ser madera resinosa (o de coníferas), frondosa (árboles latifoliados) o bien puede consistir en fibras vegetales no maderables (algodón, kapok, cáñamo, pajas de cereales, bagazo, etc.) o residuos regenerables (papeles usados, trapos). La composición varía de unas materias a otras, así como las cantidades relativas de los componentes principales.

Las dos tablas siguientes muestran, respectivamente, el contenido en lignina y las cantidades relativas de los azúcares sencillos que intervienen en la composición de la holocelulosa de la madera de algunas especies arbóreas (3), (4):

TABLA 2. 1. - Contenido en lignina de la madera de algunas especies arbóreas

Especie	Contenido en lignina (%)
Abeto escandinavo (<i>Picea abies</i>)	29
Pino silvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	29
Pino gris (<i>Pinus Banksiana</i>)	28,5
Alamo temblón (<i>Populus tremuloides</i>)	23,4
Abedul (<i>Betula verrucosa</i>)	21
Eucalipto (<i>Eucalyptus globulus</i>)	22

TABLA 2. 2. - Composición de la holocelulosa de algunas especies arbóreas (*)

Especie	Glucosa (%)	Galactosa (%)	Manosa (%)	Arabinosa (%)	Xilosa (%)
Abeto escandinavo (<i>Picea abies</i>)	65,5	6,0	16,0	3,5	9,5
Pino silvestre (<i>Pinus sylvestris</i>)	65,0	6,0	12,5	3,5	13,0
Haya (<i>Fagus sylvatica</i>)	65,0	4,0	1,5	1,5	28,0
Alamo temblón (<i>Populus tremuloides</i>)	64,5	1,5	3,0	1,0	30,0

Entre las ligninas de especies distintas existen diferencias, no sólo en cuanto a su proporción en la madera sino, también, en cuanto a su estructura y composición, aún cuando las unidades básicas sean muy parecidas.

(*) Porcentajes referidos al total de holocelulosa, excluyendo ácidos urónicos y acetilo.

El rendimiento obtenido (y por consiguiente la cantidad de sustancias que pasan de la madera al agua residual) varía también de unas especies a otras, aún utilizando el mismo procedimiento. A continuación se indican los rendimientos obtenidos al tratar la madera de algunas especies por el procedimiento al sulfato en las mismas condiciones (4):

TABLA 2.3. - Rendimientos de la cocción al sulfato para algunas especies maderables

Especies	Rendimiento (*)
Pinabete (Abies alba)	50
Abeto balsam (Abies balsamea)	50
Pino gris (Pinus banksiana)	51
Alamo temblón (Populus tremuloides)	46
Abedul amarillo (Betula lutea)	47
Haya americana (Fagus grandifolia)	37

2) El procedimiento de obtención de la pasta, íntimamente relacionado con la calidad pretendida para la misma: A este respecto, no reúnen las mismas características las aguas residuales procedentes de la obtención de pastas mecánicas que las que resultan de procesos químicos o semiquímicos.

Dentro de los procedimientos químicos existen diferencias entre el método al sulfato y el que emplea bisulfito en medio ácido por

(*) Relación porcentual entre la cantidad de pasta obtenida y la de madera empleada.

citar los dos más importantes); así, es posible el tratamiento de recuperación de las lejías negras concentradas resultantes del proceso al sulfato, en tanto que la estabilidad térmica del sulfato de calcio hace inviable la aplicación del mismo tratamiento a las lejías negras resultantes del proceso al bisulfito, cuando la base es de calcio; los vertidos de una fábrica de este último tipo serán, pues, mucho más peligrosos, debido a estas lejías con alto contenido en sólidos disueltos. El proceso de obtención de la pasta cruda puede completarse con otro de blanqueo, en el que a su vez pueden emplearse reactivos diversos: cloro, agua oxigenada, dióxido de cloro.

3) La capacidad y el grado de integración de la fábrica: Un tratamiento de acondicionamiento de las aguas residuales gravará más el precio del producto obtenido en el caso de una fábrica pequeña. El tratamiento de recuperación de las lejías negras concentradas resultantes de la obtención de pasta al sulfato no parece rentable en fábricas con una producción inferior a 100 Tm/día, aunque esta cifra puede rebajarse en algunos casos -- hasta las 25 Tm/día (5).

Por otra parte, si hay integración, la papelera puede producir tipos muy diferentes de papel o incluso llegar a productos acabados diversos, lo que influirá en las características de sus efluentes.

2.4. - NECESIDAD DE CONCRETAR EL PROBLEMA.

Ya se han visto las circunstancias que impiden tratar de un modo general los vertidos de todas las fábricas pasteras o pastero-papeleras. Aun dentro de la misma fábrica, las aguas procedentes de las distintas operaciones que constituyen el proceso global de fabricación también difieren en sus características.

Se impone, pues, la necesidad de concretar el problema a fin de atacarlo con probabilidades de éxito.

2.4.1. - Los procesos de obtención de pastas, fuente principal de contaminación.

La capacidad contaminante del sector pastero-papelero deriva fundamentalmente de los procesos de obtención y acondicionamiento de las pastas, siendo generalmente mucho menores en importancia los problemas que origina la preparación final de papeles, cartones u otros productos más o menos acabados a partir de aquéllas. Esto es tanto más cierto en los casos en que se trata de pastas químicas.

Puede decirse que en el caso de las fabricaciones de pasta mecánica o de papel (partiendo de la pasta) el problema de vertido no es tan grave como en las fábricas de pastas químicas (5), (6).

2.4.2. - El proceso al sulfato y su importancia relativa dentro del sector pastero.

Entre los procedimientos de obtención de pastas químicas destaca, por su importancia y volumen de producción, el proceso al sulfato.

El proceso al sulfato, también llamado método Dahl, es una modificación del método a la sosa y puede aplicarse a todos los tipos de madera. Produce una pasta de gran resistencia, aunque algo coloreada, conocida con el nombre de "pasta kraft", muy útil para la fabricación de papeles de todo tipo y especialmente de embalaje.

El origen de la industria de pasta al sulfato se debió a la ligereza de un operario de digestores en Suecia, en una fábrica que producía pastas de acuerdo con patentes otorgadas a C. F. Dahl en Alemania, en 1884 (4).

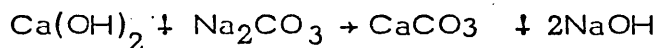
El proceso al sulfato se puede resumir en las siguientes etapas:

1. - Descortezado y astillado de los troncos de madera.
2. - Cocción de las astillas en digestores de gran volumen, durante un tiempo de 2 a 4 horas, a una presión de 7 a 7,7 kg/cm² y una temperatura aproximada de 180°C. Como lejía de cocción se emplea una disolución de sosa y sulfuro sódico, cuyo poder depende de dos factores fundamentales: Contenido en álcali activo y sulfidez. Al cocerse la madera destilan el aguarrás y otros constituyentes volátiles que se condensan para venderse como subproductos.
3. - Al final de la cocción la pasta y la lejía se descargan en un tanque al efecto, aprovechando como propulsor la presión en el digestor.
4. - Al tanque donde se encuentran mezcladas la pasta y la lejía negra concentrada se añade lejía negra más diluida y el conjunto se bombea a los filtros lavadores de pasta, donde la lejía, que contiene el residuo soluble de la cocción, se separa de la pasta por lavado.
5. - La pasta lavada se depura y se envía a la planta de blanqueo o a la fábrica de papel.
6. - La lejía negra que se separó de la pasta, con un contenido en sólidos del 16%, se concentra en evaporadores de múltiple efecto hasta un 50% de contenido en sólidos. Durante la evaporación se separa un jabón que se vende como subproducto.
7. - La lejía se concentra todavía más en un evaporador de contacto directo hasta un contenido en sólidos del 65%.
8. - La lejía espesa pasa a un horno de recuperación donde se quema. La lignina y otros componentes orgánicos extraídos de la madera sostienen la combustión y los compuestos inorgánicos forman una masa fundida en el fondo del horno. Para compensar el reactivo gastado, se añade Na₂SO₄ (más barato que el Na₂CO₃ que se añade en el método a la sosa). El Na₂SO₄ presente en la lejía y el que se agregó como producto químico de reposición se reduce a Na₂S por

reacción con el carbono presente en los productos del horno.

9.- La escoria proveniente del horno de recuperación se disuelve, con lo que se forma la lejía verde que contiene principalmente: Na_2S , Na_2SO_4 y Na_2CO_3 .

10.- Se caustifica la lejía verde añadiendo lechada de cal:



11.- El CaCO_3 formado se separa de la fase líquida y se calcina en un horno rotatorio para obtener óxido de calcio, que posteriormente se apaga con agua o lejía diluida para proporcionar el hidróxido de calcio necesario para la caustificación de la lejía verde, la cual, una vez caustificada y separado el CaCO_3 , vuelve al digestor como lejía de cocción, cerrándose así el ciclo de recuperación.

El proceso al sulfato es poco exigente tanto en la especie forestal como en la calidad de la madera empleada en la obtención de la pasta. Durante muchos años esta pasta se consideró no blanqueable, pero los conocimientos actuales sobre la materia permiten blanquearla a cualquier grado de blancura, de modo que pueda usarse prácticamente para todo tipo de papel.

El establecimiento del proceso al sulfato en los Estados Unidos, y particularmente en el Sur, ha tenido como resultado lo que puede ser considerado casi una revolución en la fabricación de pastas a partir de la madera en este país. Probablemente ha tenido mayor influencia que cualquier otro factor individual en el desarrollo de la industria en los estados del Sur (4).

En 1970 había en E. E. U. 126 fábricas de pasta al sulfato, todas ellas integradas; en Canadá había 35, de las cuales 12 eran integradas; en Suecia 31, 15 de las cuales eran integradas (2). España tiene en la actualidad 10 fábricas importantes de pasta al sulfato y alguna otra de menor importancia.

De 56,2 MM de Tm. de pastas de todo tipo producidas en los Estados Unidos durante 1970, 24 MM fueron de pasta al sulfato (2).

La tabla siguiente da una idea de la importancia del proceso al sulfato en la industria de pastas. En ella se indican las producciones, en miles de Tm/año, de pasta al sulfato (*) y de pasta al bisulfito, en los principales países productores, durante los últimos años (7).

TABLA 2.4. - Producción de pastas al sulfato y al bisulfito en los principales países

País	Año	Producción de pastas al sulfato (miles Tm/año)	Producción de pastas al bisulfito (miles Tm/año)
E. E. U. U.	1969	25.249	3.663
	1970	25.845	3.598
	1971	26.997	3.423
	1972	28.484	3.455
	1973	29.572	3.591
Canadá	1969	6.280	2.970
	1970	6.142	2.972
	1971	6.416	2.686
	1972	7.145	2.587
	1973	8.112	2.494
Suecia	1969	4.068	1.786
	1970	4.455	1.803
	1971	4.335	1.717
	1972	4.695	1.709
	1973	5.364	1.901

En España, la cantidad más importante de pastas químicas es, con mucho, la obtenida por el método al sulfato.

(*) Incluye también la producida por el método a la sosa, cuya importancia frente a la producción de pastas al sulfato es muy pequeña y seguirá disminuyendo.

La producción mas importante corre a cargo de la EMPRESA NACIONAL DE CELULOSAS S. A., con una capacidad para 150.000 Tm/año en su fábrica de Huelva, 120.000 Tm/año en la de Pontevedra y 50.000 Tm/año en la de Miranda de Ebro; otras fábricas importantes son: CEASA (Navia) con 130.000 Tm/año de capacidad, TORRAS HOSTENCH (Gerona) con 100.000 Tm/año, PAPELERA GUIPUZCOANA DE ZICUÑAGA (Hernani) con 100.000 Tm/año, PAPELERA NAVARRA (Sangüesa) con 80.000 Tm/año, CELULOSAS DEL NERVION (Durango) con 60.000 Tm/año y PAPELERA ESPAÑOLA (Aranguren), IMPACSA (Balaguer) y PAPELERA LA MONTAÑANESA (Zaragoza) con 50.000 Tm/año cada una.

2.4.3. - El objeto concreto del trabajo

Vista la importancia del proceso al sulfato dentro del sector pastero, parece lógico centrar el presente trabajo sobre las aguas residuales de las fábricas que utilizan este procedimiento.

Entre las aguas residuales de una fábrica de pasta al sulfato, las que de una u otra forma derivan de la operación de lejiado de la madera son las que dan lugar a mayores problemas de contaminación.

Las lejías negras concentradas que se separan de la pasta tras la cocción de la madera en los digestores, se tratan por evaporation y calcinación posterior, con lo que se recupera parte del reactivo consumido, punto éste en el que radica la economía del proceso; su contenido en sólidos, aproximadamente del 16%, hace viable este tratamiento de recuperación.

Son las aguas que resultan de los últimos lavados de la pasta y las de reboses de lejías, las que originan los mas graves problemas de contaminación, ya que su composición es básicamente la

misma que la de las lejías negras concentradas, pero su mayor dilu-
ción impide tratarlas como éstas; se trata de las que en la división
establecida en la Introducción, y sobre las que se insistirá mas ade-
lante, se denominaron Aguas III.

Concretando, pues, el presente trabajo se ciñe a la ob-
tención de los datos de laboratorio necesarios para poder juzgar las
posibilidades prácticas de un nuevo método de tratamiento aplicable
a una fracción de las aguas residuales procedentes de la fabricación
de pasta al sulfato cruda. En este sentido, es continuación del tra-
bajo realizado en los laboratorios de la Cátedra de Química Indus-
trial por el Prof. Dr. Angel Vian Ortuño, el Dr. Juan Rodríguez Ji-
ménez y el Ldo. Joaquín Ansaldo Vega y que obtuvo en su día el
primer premio del concurso convocado por la Oficina PAPEL, para
trabajos sobre el tema "Soluciones a la contaminación".

3. - ALGUNOS METODOS DE TRATAMIENTO DE LAS
AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA FA
BRICACION DE PASTA AL SULFATO

3. - ALGUNOS METODOS DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA FABRICACION DE PASTA AL SULFATO

3. 1. - ELIMINACION DE SOLIDOS EN SUSPENSION

Para eliminar los sólidos en suspensión contenidos en las aguas residuales se emplean tratamientos primarios de decantación-clarificación. Algunas características de diseño de los aparatos empleados al efecto pueden consultarse en la referencia (8). Para aumentar la eficacia del tratamiento se añaden, en ocasiones, coagulantes químicos, como el sulfato de alúmina, al que suele acompañar algún polielectrolito catiónico en pequeñas dosis, 2 - 3 ppm, (9). La industria pastero-papelera elimina así gran parte de las fibras presentes en sus aguas residuales, que de este modo pueden recuperarse; en este sentido se utiliza también el método de flotación, del que una moderna variante es la electroflotación (9), en la que el agua circula en contracorriente con finísimas burbujas producidas por electrolisis; el consumo de energía es algo elevado y parece que se presentan problemas de corrosión en los electrodos.

3. 2. - TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

Un importante grupo de tratamientos es el constituido por los de naturaleza biológica, en los que se aprovecha la capacidad que algunos microorganismos poseen para descomponer y metabolizar las sustancias orgánicas biodegradables. Es importante controlar los valores del pH y la temperatura, debiéndose mantener el primero próximo a la neutralidad y la segunda alrededor de 20°C, aunque en este caso la flexibilidad es mayor que en lo que al pH se refiere. La principal objeción para estos métodos reside en el carácter no biodegradable de la lignina, componente importante de las aguas residuales en cuestión, a pesar de lo cual se han desarrollado profusamente.

en las que la D.B.O. de las aguas residuales disminuye lentamente y de una manera natural, sin que se aporte aire por métodos artificiales. Los elevados tiempos de retención necesarios para alcanzar altas reducciones de la D.B.O. obligan a construir lagunas de gran capacidad que, además, deben tener poca profundidad (1-1,5 m.) y gran área para facilitar la reposición del oxígeno desde la atmósfera. La instalación de estas lagunas es, pues, posible sólo en aquellas fábricas que dispongan de amplios terrenos no próximos a núcleos habitados, ya que se desprenden olores desagradables.

El empleo de estanques de estabilización provistos de aparatos de aireación reduce el tiempo de retención necesario, alcanzándose reducciones de la D.B.O. del 80-95% con tiempos que varían de 4 a 10 días. Se hace necesario la adición de nutrientes que contengan P y N.

En el método de tratamiento a base de lodos activados, las aguas se ponen en contacto con flóculos que soportan microorganismos aerobios y el conjunto se airea artificialmente para mantener una elevada concentración de oxígeno en su seno.

Las unidades de lodos activados empleadas en fábricas de pasta al sulfato trabajan con cargas de hasta 2,2 kg. de D.B.O./m³ de capacidad y una concentración de lodo que varía de 1 a 5 kg MLSS/kg de D.B.O. En estas condiciones se alcanzan reducciones de hasta el 95% de la D.B.O. en tiempos que varían de 4 a 8 h. Antes de tratar las aguas por este método se someten a un tratamiento primario de decantación para eliminar sólidos en suspensión, operación que se repite después a fin de separar el lodo biológico, que se recicla.

Un tratamiento biológico muy en desuso es el de los lechos bacterianos o filtros biológicos de percolación, por cuyo interior pasa el agua a tratar, a través de un relleno que sirve de soporte a los microorganismos aero-

bios encargados de la depuración de la corriente residual. Se hace necesario recircular el agua, a pesar de lo cual los resultados más corrientes no superan el 60% de disminución de la D.B.O.. De las 113 fábricas que en 1968 utilizaban el método al sulfato en los Estados Unidos, 55 empleaban tratamientos biológicos de depuración para sus aguas residuales (8); de éstas, 26 usaban lagunas de retención, 17 empleaban estanques de estabilización con aireación forzada y en 9 casos se trataban los efluentes por el procedimiento de lodos activados; tan sólo 2 fábricas usaban lechos bacterianos, en los que el material de relleno era de plástico. Se describe incluso el empleo de cauces naturales (estacionalmente secos) o contruidos artificialmente, a través de los cuales se hacen circular las aguas residuales, que pierden así parte de su D.B.O.; se necesitan de 8 a 12 km. para reducir la D.B.O. al 50% de su valor inicial.

Bebin (9) describe algunos de los tratamientos biológicos empleados en Francia para reducir la D.B.O. de las aguas residuales de fábricas de pasta al sulfato .

La fábrica integrada de la Eastex Inc en Silsbee (10) emplea un tratamiento de depuración para sus residuos líquidos en el que se combinan la acción natural en una gran laguna de retención con la aireación forzada en estanques, después de un tratamiento primario de decantación; el agua atraviesa un canal artificial de 26 km de longitud antes de verter en el río. La corriente residual se divide inicialmente, recibiendo cada fracción el tratamiento preciso.

En ocasiones se han observado algunas reducciones en el color de las aguas residuales de fábricas de pasta al sulfato , al tratarlas por métodos biológicos; tal es el caso de la fábrica Weywehaeuser, en Springfield (11), que somete sus aguas residuales a aireación prolongada en estanques de estabilización, logrando una reducción de la D.B.O. de más del 90%

y hasta un 40% de disminución del color. Asimismo, la fábrica integrada de la P.H. Glatfelter Co. (12) ha logrado reducciones del color de sus aguas residuales que oscilan entre un 20 y un 60% al tratarlas, para reducir su D. B. O., mediante una variante del método convencional de lodos activados, que consiste en realizar el tratamiento en dos pasos, uno inicial de contacto, de corta duración, en el que los microorganismos fijan la materia orgánica por bioadsorción y otro posterior de estabilización, en estanque con aireación forzada, en el que se lleva a cabo la degradación de la materia orgánica fijada; en total no parecen necesitarse más de 5 horas para que la D. B. O. disminuya hasta en un 95%.

La bajada de la temperatura en invierno puede representar un grave inconveniente para la regularidad de los tratamientos biológicos; sin embargo, la fábrica de Kamloops de la Kamloops Pulp and Paper Ltd. (250 Tm/día de pasta al sulfato blanqueada) obtiene valores en la reducción de la D. B. O. de sus aguas, al tratarlas en estanques de estabilización con aireación, que no bajan nunca del 80%, a pesar de las bajísimas temperaturas que soporta la zona, aunque es muy posible que a ello contribuya el aislamiento provocado por la formación de una capa de espuma helada. (11).

Una tendencia bastante general es la de mezclar los efluentes papero-papeleros y los residuos domésticos para tratarlos conjuntamente por procedimientos biológicos (9), (13).

Ya se indicó que los compuestos lignínicos, presentes en cantidades importantes en las aguas residuales en cuestión, no son degradables por los microorganismos aerobios más corrientes; sin embargo, Woodard, Sproul y Atkins obtienen magníficos resultados a nivel de laboratorio, en cuanto a eliminación de la lignina se refiere, tratando las aguas residuales mediante un lodo activado constituido por microorganismos especialmente adaptados (14).

Para terminar con este tipo de tratamientos, puede verse una descripción de los procedimientos de lodos activados y lechos bacterianos, y su aplicación en la depuración de aguas residuales de fábricas de pasta al sulfato, en las referencias (15) y (16).

3.3. - TRATAMIENTOS DE COAGULACION.

Otro importante grupo de tratamientos lo constituyen los de coagulación y precipitación, que afectan fundamentalmente a la fracción lignínica de las aguas residuales, principal responsable del color y la D.Q.O. de las mismas.

Entre los coagulantes usados pueden citarse las sales de Fe^{+3} y Al^{+3} , empleadas solas (9), (17), o en unión de sílice y polielectrolitos orgánicos (18).

En cuanto a la utilización de estos últimos, Onishi (19) presenta los excelentes resultados obtenidos mediante un polímero de acrilamida (Araflock A-185).

Diversos polielectrolitos solubles en agua, preparados por reacción de polímeros de acronitrilo con aminas primarias o secundarias, en medio acuoso, han mostrado sus posibilidades de empleo en el tratamiento de efluentes residuales pastero-papeleros (20).

Calmon, Heif y Helfgott (21) proponen un tratamiento a base de aminas del ácido abiético para eliminar sólidos en suspensión y sustancias aniónicas superficialmente activas, que quedan retenidas al filtrar el agua a través de un medio con propiedades de cambio iónico.

La adición de cal se ha comprobado que reduce en más del 90% el color y alrededor de un 50% la D. Q. O. de las aguas residuales procedentes de la fabricación de pasta.

Si se emplea el reactivo solo, las dosis requeridas son muy elevadas (hasta 20.000 ppm) (22), (23), (24), aunque el reactivo puede recuperarse con facilidad después del tratamiento. El exceso de cal se elimina haciendo pasar CO_2 a través del agua tratada. La fábrica de Dunanjvaros, en Hungría reduce la dosis de cal necesaria a 600-800 ppm mediante la adición de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en cantidades de 400 ppm (25) y Kemmer (26) propone el empleo de un copolímero de acrilamida y ácido acrílico en dosis de 2 ppm con lo que la cantidad de cal a emplear se reduce de 20.000 a 2.000 ppm.

Molder, Padil y Tepaks (27) emplean una ceniza de pizarra, que contiene Ca^{+2} , y tratan así del 30 al 50% del caudal residual, que se recicla y se mezcla de nuevo con la corriente a tratar.

- Un método de tratamiento muy original es el propuesto por Woodard y Etzel (28): en un primer paso se destruyen las fuerzas de solvatación que mantienen en disolución al coloide lignínico, mediante la adición de un coacervante. De entre varios ensayados se elige la acetona, de la que debe emplearse un volumen igual al del agua tratada, y que se recupera posteriormente por destilación a vacío; en un segundo paso se propone el empleo de sales de Fe^{+3} o Al^{+3} como coagulantes o, mejor, el ajuste del pH a 13,5 mediante NaOH y, finalmente, una vez separado el precipitado, se tratan las aguas con 2 l/m^3 de agua oxigenada al 35%. Los resultados finales son excelentes (98% de reducción del color y 61% en cuanto a la D. Q. O.), aunque debe tenerse en cuenta que los ensayos están realizados con lejías negras concentradas (14% de sólidos) de una fábrica de pasta al sulfito neutro; el que el método empleado sea éste en lugar del proceso al sulfato es indi-

firente para el caso, ya que se trata de eliminar el coloide lignínico disuelto en las aguas, pero la concentración de las lejías sí es un punto importante a considerar.

En general los métodos de coagulación y precipitación no afectan tanto a la fracción biodegradable como a los compuestos lignínicos disueltos en las aguas residuales, por lo que suelen completarse con un tratamiento biológico que reduzca su D. B. O. (17), (22), (23), (25).

3. 4. - OTROS METODOS DE TRATAMIENTO.

- La adsorción a base de carbón activo se ha estudiado también como método de tratamiento de las aguas en cuestión (29), (30). Empleando el carbón activo después de eliminar el coloide lignínico por alguno de los métodos de coagulación y precipitación vistos antes, resulta un agua susceptible de ser utilizada de nuevo en el proceso fabril, en cuanto a color y contenido en materia orgánica se refiere; si el contenido en Cl^- es superior a 150 ppm ha de pasarse el agua a través de columnas de cambio iónico si desea reutilizarse (31).

- Otra técnica capaz de producir un efluente final reutilizable es la ósmosis inversa (31), (32), (33), que parece especialmente indicada para las lejías negras diluidas resultantes de las operaciones de lavado de las pastas. Las membranas fabricadas a base de polielectrolitos dan magníficos resultados en cuanto a eliminación de color y materia orgánica se refiere, en tanto que las sustancias inorgánicas se eliminan mejor empleando membranas de acetato de celulosa. La magnitud de los caudales a tratar en las fábricas pastero-papeleras constituye una importante dificultad en lo que a las posibilidades de aplicación industrial del citado método se refiere.

- Para eliminar los compuestos de alto peso molecular disueltos en las aguas residuales, Ruzickova (34) propone la adsorción reversible con resinas sintéticas.

- El empleo de aminas disueltas en disolventes orgánicos inmiscibles con el agua ha probado su eficacia en la eliminación de los compuestos coloreados contenidos en las aguas residuales de fábricas de pasta al sulfato (9).

- La técnica de hiperfiltración (35) ofrece también satisfactorios resultados en cuanto a eliminación de solutos orgánicos se refiere. Consiste el procedimiento en hacer pasar el agua a través de membranas fabricadas a base de polímeros orgánicos, cambiadores de ión o hidróxidos metálicos, sobre soporte de material poroso, que puede ser vidrio fritado, porcelana, carbón poroso o papel permeable.

- Las radiaciones de Co^{60} combinadas con aire u O_2 a altas presiones (100-150 atmósferas) reducen el pH, la D. Q. O. y la D. B. O. de las aguas residuales de fábricas pastero-papeleras (36).

- Baste para finalizar este repaso, indicar que se han experimentado con éxito las aguas residuales de este sector industrial en operaciones de riego en terrenos agrícolas (8). Una limitación para esta vía de solución del problema la representa el elevado área de terreno necesario (100 m² por cada m³/día de vertido) y el elevado coste de los sistemas de distribución.

3. 5. - BREVE CRITICA DE LOS METODOS EXPUESTOS.

Conviene observar la gran variedad de métodos empleados para un mismo fin, resultado del carácter incompleto de los mismos, al menos en cuanto a los de más fácil aplicación a escala industrial.

Los procedimientos que se muestran eficaces en la reducción de unas características contaminantes fracasan en lo que a otras se refiere y

la mayoría de las veces se hace necesario el empleo de más de un tipo de tratamiento, sin que al final se llegue a conseguir un agua exenta de propiedades contaminantes. Esto cuando no se opta por el vertido de las aguas sin previo acondicionamiento, con los consiguientes perjuicios para la comunidad cuando no se adoptan las oportunas medidas.

En algunas instalaciones situadas en la costa se sigue el criterio de diluir convenientemente los efluentes residuales sin tratar, para reducir sus efectos nocivos. El procedimiento seguido suele ser el vertido submarino de los mismos a suficiente distancia mar adentro. Un sistema que mejora sensiblemente el proceso es el patentado por Vian, Romero y Rodríguez (37).

Queda ciertamente camino por andar hasta llegar a una solución completa para tan importante problema.

4.- EL METODO PROPUESTO

4. - EL METODO PROPUESTO

4. 1. - DESCRIPCION

El tratamiento de depuración que se propone en el presente trabajo como aplicable a las aguas residuales integrantes de la corriente III, consiste en modificar el pH de las mismas mediante la adición de ácido.

Debe emplearse un ácido con el que puedan alcanzarse valores de pH suficientemente bajos, con dosis lo más pequeñas posible. De entre éstos se ha elegido el ácido sulfúrico por razones económicas (menor precio a igualdad de H^+).

La adición de ácido provoca la aparición de un precipitado de naturaleza coloidal, al alcanzar el pH el valor adecuado; este valor se ha comprobado que depende, entre otros factores, del contenido en materia lignínica de las aguas tratadas, así como del tiempo que las mismas permanezcan almacenadas antes de recibir el tratamiento en cuestión.

La separación del precipitado formado ofrece algunas dificultades. Se lleva a cabo, en una primera etapa, por sedimentación. Los lodos resultantes tienen un contenido en sólidos muy bajo (menor de un 1 %); la concentración de los mismos por filtración queda descartada, dada la extraordinaria dificultad de esta operación, derivada de la naturaleza del precipitado. Queda, pues, como método de deshidratación de los fangos, la centrifugación; para poder llevarla a cabo con ciertas garantías deben someterse los lodos separados en el sedimentador a un espesamiento previo que aumente su concentración de sólidos.

Las aguas clarificadas pueden someterse a un tratamiento de adsorción, para lo cual se han ensayado los efectos de tres -

carbones activos de diferentes superficies específicas y una tierra bentonítica decolorante (tierra de Tolsa). La dosis a emplear dependerá, a parte de la calidad del adsorbente, de la diferencia entre el grado de depuración pretendido para las aguas y el alcanzado mediante la adición de ácido.

Finalmente, se ha comprobado que el tratamiento con ácido no afecta apenas a los compuestos biodegradables presentes en las aguas tratadas, ya que la D. B. O. de éstas varía muy poco después del mismo.

Tampoco los adsorbentes ensayados han mostrado una gran eficacia en este sentido. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que la materia biodegradable contenida en estas aguas es sólo una pequeña fracción de la materia oxidable total de las mismas y que, por otra parte, las aguas en cuestión (Aguas III), representan tan sólo el 10% del efluente residual total de una fábrica de pasta al sulfato. No obstante, el valor final de la D. B. O. puede resultar superior al deseado (piénsese que las Aguas I y II también contienen sustancias biodegradables), lo que haría necesario un tratamiento biológico para rebajarlo. Este último paso puede ser común a las tres corrientes residuales.

4.2. - JUSTIFICACION TEORICA

4.2.1. - Composición química de la madera

La composición química de la madera varía de unas especies a

otras; no obstante esto, todos los vegetales maderables están constituidos principalmente por tres tipos de sustancias (aparte el agua): celulosa noble, hemicelulosa y lignina. El porcentaje de estos componentes varía de unas especies a otras, pero oscila siempre alrededor del 90% del total; el resto lo forman: azúcares, almidones, proteínas, aminoácidos, sales inorgánicas, grasas, ceras, resinas, taninos, terpenos, flavonoides, materias colorantes y otros extractos.

El conjunto de celulosa noble y hemicelulosas constituyen la holocelulosa o fracción celulósica de la madera; es la estructura fibrosa y constituye los tejidos de sostén del vegetal. La lignina es el agente que aglomera aquellas fibras y fija su posición.

4.2.1.1.- La celulosa noble.

- La celulosa noble, α -celulosa, es un polisacárido de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, en el que n varía entre 1.000 y 5.000. Las unidades fundamentales de su estructura son grupos piránicos derivados de la glucosa (anhídridos de β -glucosa), unidos entre sí con variaciones alternativas por enlaces 1,4- β -glicosídicos, con formación de restos de celobiosa. Es la fibra resistente de la madera por ser la de mayor longitud molecular.

4.2.1.2.- Las hemicelulosas.

- Contrariamente a lo que ocurre con la celulosa noble, las hemicelulosas están formadas principalmente por unidades de azúcares diferentes de la glucosa.

Los trabajos de investigación llevados a cabo para tratar de esclarecer la estructura y composición de las hemicelulosas indican que pueden distinguirse dos tipos principales de materias hemicelulósicas:

- 1) Xilanos.
- 2) Glucomananos.

Puede decirse que en general las maderas de coníferas tienen mayor contenido de glucomanos y menor de xilanos que las maderas de especies frondosas.

Los xilanos están formados por una cadena principal de unidades de anhidro-D-xilosa con enlaces 1,4- β -piranosídicos entre ellas. Del 20 al 40% de los oxhidilos de la cadena principal de xilano tienen el hidrógeno sustituido; los sustituyentes son grupos acetilo, ácido 4-o-metil-D-glucurónico y además, en el caso de maderas de coníferas, unidades de L-arabinosa. Los xilanos de maderas de frondosas son pués 4-o-metilglucuronoxilanos y 4-o-metilglucuronoarabinoxilanos los de maderas de coníferas.

Los grupos acetilo parecen unirse a las posiciones 2 y 3 de las unidades de D-xilosa; su proporción varía de 0,7 a 0,8 grupos acetilo por cada unidad de D-xilosa en el caso de maderas de frondosas.

El enlace entre las unidades de D-xilosa de la cadena principal y las de ácido 4-o-metil-D-glucurónico es del tipo 1,2 (raras veces 1,3) α -piranosídico. El xilano de las maderas de coníferas contiene del orden de 0,2 unidades del ácido urónico mencionado por cada una de D-xilosa, siendo este valor de 0,1 en el caso de maderas de especies frondosas.

Los xilanos de maderas de coníferas contienen entre 0,1 y 0,3 unidades de L-arabinosa por cada una de D-xilosa; el enlace es 1,3- β -furanosídico.

El G.P. de los xilanos de maderas de frondosas varía de 80 a 270, con un valor medio de 190 (3), (38); en el aislado de maderas de coníferas este valor es de 100.

Estas proporciones dadas entre las diferentes unidades que constituyen los xilanos son valores promedio; en realidad varían de unas especies

vegetales a otras (38), (39), (40), (41). Aun dentro de la misma especie se han aislado diferentes tipos de xilanos que difieren no sólo en su composición cuantitativa sino incluso en sus propiedades físicas (42).

La unión de los xilanos con la α -celulosa no está muy clara. Según algunos autores existen verdaderos enlaces químicos de tipo covalente (43); otros opinan que se trata de una fuerte absorción de los xilanos por la α -celulosa (44), siendo esta la teoría que parece gozar de mayor aceptación.

Las cadenas de glucomananos están constituidas por unidades de D-glucosa y D-manosa con enlaces 1,4- β -piranosídicos.

El G.P. varía de 70 a 140 en el glucomanano de las coníferas, situándose muy próximo a 70 en el de las frondosas.

La relación glucosa/manosa varía entre 1/3 y 1/4 en las coníferas y entre 1/2 y 1/1 en las frondosas.

El glucomanano de maderas de coníferas contiene, además, del orden de 0,3 grupos acetilo por unidad de monosacárido.

Además de estos componentes hemicelulósicos principales, en la madera de coníferas se encuentra siempre arabinogalactano, polímero muy ramificado y soluble en agua; en el alerce de Mongolia (Larix dahurica) representa hasta un 25% del peso de la madera.

El esqueleto de los arabinogalactanos está constituido por unidades de D-galactosa con enlaces 1,3- β -piranosídicos entre ellas.

Del átomo de carbono 6 de algunas de las unidades de D-galactosa arrancan, unas veces, cadenas formadas por 1 ó 2 unidades de galactosa, siendo

del tipo 6, 1- β -piranosídico el enlace entre ellas, y, en otras ocasiones, ramas constituidas por 2 unidades de arabinosa, con enlaces 3, 1- β -piranosídicos entre ellas y 6, 1- β -furanosídicos con la unidad de galactosa de la cadena principal.

La relación galactosa/arabinosa se aproxima al valor de 4/1 aunque varía bastante de unas maderas a otras (45), (46). Se han aislado arabinogalactanos que contienen unidades de ácido urónico (46). El grado de polimerización es de 50-100 para el arabinogalactano de maderas de coníferas y de 100 a 600 para el del género Larix.

Está probada la existencia de galactanos puros y galactoglucomananos. Estos últimos se encuentran principalmente en maderas de coníferas. Es muy posible que los glucomananos sean en realidad galactoglucomananos. Aproximadamente el 30% de un galactoglucomanano posee un contenido en galactosa del 20% y es altamente soluble en H_2O . El resto contiene tan sólo un 3% de galactosa; en ambos casos la unión galactosa-cadena principal de glucomananos se realiza mediante enlaces 1, 6- α -piranosídicos.

En maderas de reacción se ha detectado la presencia de un galacturono-galactano que tiene un esqueleto de 50 unidades de galactosa, con enlaces 1, 4- β - entre ellas, algunas de las cuales soportan unidades de ácido galacturónico como sustituyentes.

Como ya se indicó, el conjunto de celulosa noble y hemicelulosas constituye la holocelulosa de la madera. Tratando esta holocelulosa con NaOH al 17, 5% y a 20°C, se solubiliza la hemicelulosa, en tanto que la α -celulosa permanece insoluble. De la disolución se precipita, al acidular, una fracción de las hemicelulosas, conocida como β -celulosa y, añadiendo alcohol del 95% al filtrado resultante, se obtiene precipitado el resto de la hemicelulosa, a la que se da el nombre de γ -celulosa.

En esta última división de las hemicelulosas, la β -celulosa estaría constituida fundamentalmente por las cadenas poliméricas formadas por hexosas en tanto que los xilanos y otros pentosanos corresponderían a la γ -celulosa.

4.2.1.3. - La fracción lignínica.

- Las ligninas existen en la madera predominantemente como moléculas de polímeros de cadenas ramificadas que pueden constituir una red casi infinita, la cual, a su vez, puede estar entretrejida y/o combinada químicamente con las hemicelulosas u otros componentes de la madera diferentes de la lignina; la lignina en este estado se llama protolignina o lignina primaria.

No se conoce método alguno para separar cuantitativamente y sin cambio las protoligninas de la madera. Los diferentes métodos empleados no dan los mismos resultados, de aquí que a la lignina obtenida por cada uno de ellos se le de una denominación particular (4).

Así, se llama "lignina de Klason" al residuo insoluble que queda al tratar harina de madera con H_2SO_4 del 64 al 75%, después de haberla extraído con mezcla de alcohol-benceno; es una protolignina alterada.

Si la harina de madera se extrae e hidroliza con ClH concentrado o fumante, se obtiene un residuo insoluble de lignina al que se llama "lignina de Willstätter".

La oxidación con ácido peryódico, seguida por una hidrólisis con agua caliente de la madera extraída, deja un residuo insoluble de lignina al que se conoce como "lignina de Purves".

La "lignina de Freudenberg" se prepara tratando harina de madera extraída con hidróxido de cuproamonio alternando con hidrólisis ácidas diluidas.

El método de Brauns proporciona una lignina que se parece bastante a la protolignina pero que en rendimiento representa sólo un pequeño porcentaje del contenido de lignina de la madera: La harina de madera se extrae con agua fría, luego con éter durante 48 horas y, finalmente, con etanol por espacio de 8 ó 10 días; la lignina disuelta se precipita con disolvente, hasta que el contenido en metoxilo sea constante. A la lignina de Brauns se le denomina también "nativa".

Una lignina también muy parecida a la protolignina, se puede obtener, con rendimientos superiores a los correspondientes a la lignina de Brauns, empleando un método debido a Bjorkman: La harina de madera se desmenuza en molino vibratorio de bola en presencia de un disolvente orgánico, tal como el dioxano; la lignina disuelta se precipita con disolvente y se obtiene en forma de un polvo casi blanco.

Mucho se ha trabajado y se sigue trabajando para tratar de esclarecer por completo la estructura de la lignina.

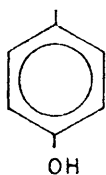
Pearl (47) recoge las formulaciones propuestas para la lignina por Brauns (1948), Erdtman (1949), Adler (1956), Freudemberg (1961, 1962, 1964, 1965), Ludwig, Nist y Mc Carthy (1964), Fors y Fremer (1965, 1966) y que marcan importantes avances en el esclarecimiento de su estructura y composición química.

La primera dificultad para el estudio de la lignina, reside en la imposibilidad, hasta el momento, de extraerla de la madera sin cambios en su estructura; incluso empleando el mismo procedimiento es prácticamente imposible aislar dos muestras idénticas. Parece ser que incluso el proceso de molienda de la madera altera algunas de las propiedades de la lignina (48).

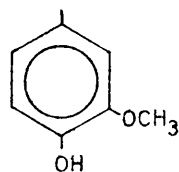
Por otra parte, las ligninas de diferentes especies no son iguales, aunque las unidades básicas de su estructura responden siempre a un esqueleto

de fenilpropano que caracteriza en términos generales a esta fracción del vegetal.

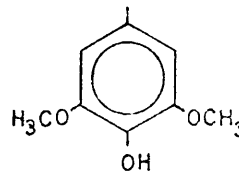
Dentro de este esquema general de la lignina como un polímero constituido a base de monómeros derivados de fenilpropano, ha podido apreciarse la diferencia existente entre las ligninas de maderas de coníferas y las de especies frondosas; así, las ligninas de maderas frondosas parecen estar formadas predominantemente por unidades con esqueleto de guayacilpropano y de siringilpropano a las que acompañan en menor proporción otras de p-hidroxifenilpropano, en tanto que las ligninas de maderas de coníferas contienen predominantemente unidades con esqueleto de guayacilpropano, encontrándose las de p-hidroxifenilpropano en proporción bastante más baja que en las frondosas.



radical p-Hidroxifenilo

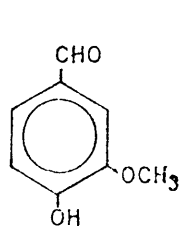


radical Guayacilo

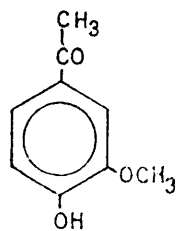


radical Siringilo

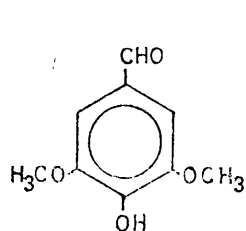
Leger y Hibbert (49) obtuvieron vainillina y acetovainillona al tratar los ácidos lignosulfónicos procedentes del abeto rojo (conífera) con álcali caliente; el mismo tratamiento aplicado a los del abedul (frondosa) proporcionó vainillina, aldehído siringílico y acetosiringona, lo que indica la presencia de núcleos de guayacilo en las unidades estructurales de la lignina del abeto rojo y núcleos de guayacilo y de siringilo en las de la lignina del abedul.



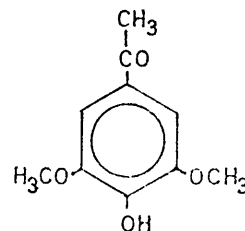
Vainillina



Acetovainillona



Aldehído Siringílico

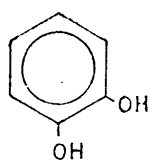


Acetosiringona

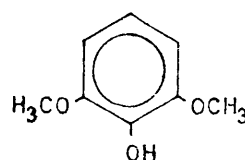
Brink, Hossfeld y Sandstrom (50) a partir de la madera del álamo temblón, por tratamiento con hidrosulfuro de sodio a 180°C, obtuvieron, fenol, pirocatecol y siringol, entre otros productos; estos compuestos resultan también en la pirólisis de la madera.



Fenol

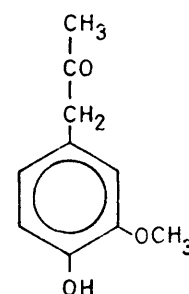
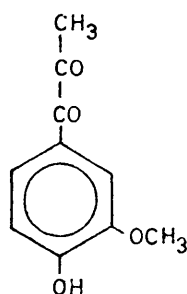
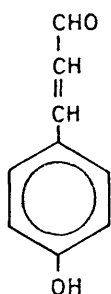
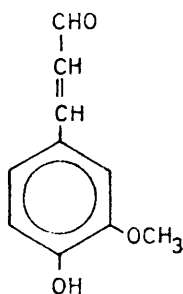


Pirocatecol



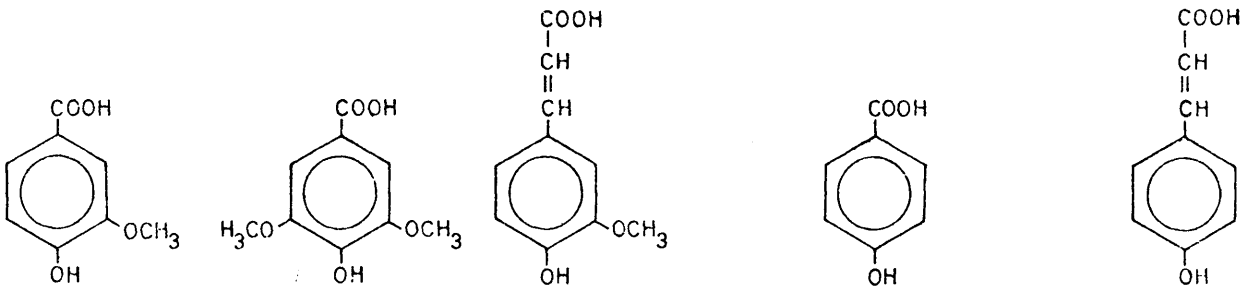
Siringol

Entre los productos monoméricos obtenidos por Goldschmid (4) a partir de la madera del abeto del oeste, bajo condiciones relativamente moderadas de hidrólisis (agua a 175°C durante 45 minutos), se encuentran el coniferilaldehído, p-cumaraldehído, metilvainilloilcetona y guayacilacetona, además de vainillina.



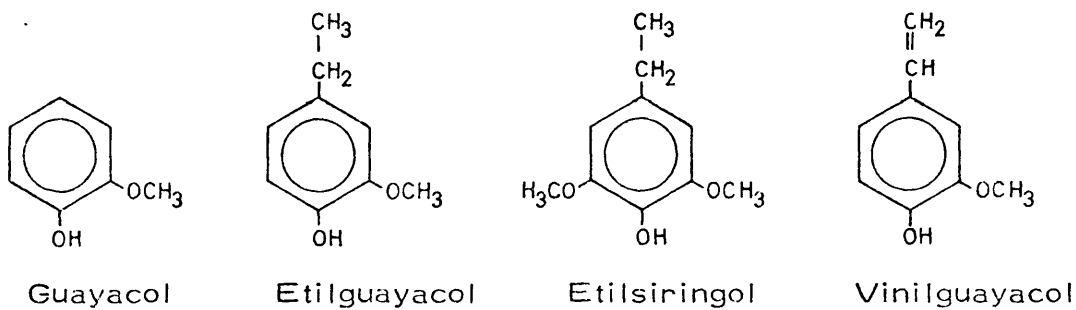
Coniferilaldehído p-Cumaraldehído Metilvainilloilcetona Guayacilacetona

Pearl y colaboradores (51), después de tratar las maderas de 30 especies frondosas con NaOH 1 N a ebullición, identificaron, entre los productos de hidrólisis, además de vainillina y aldehído siringílico, los ácidos vainillílico, siringílico, ferúlico, p-hidroxibenzóico y p-cumárico (p-hidroxicinámico), los cuatro primeros ácidos citados fueron obtenidos también por Smith (52) al tratar la lignina "nativa" del álamo temblón con álcali caliente.



Ac. Vanillico Ac. Siringílico Ac. Ferúlico Ac. p-Hidroxibenzóico Ac. p-Cumárico

Sobolev y Schuerch (53) obtuvieron resultados muy semejantes a los de Pearl, trabajando con madera de abedul: someten la madera a cocción con NaOH al 8%, a 165°C, durante 3 horas; la lejía negra resultante se acidifica y centrifuga, extrayendo el precipitado y el líquido sobrenadante con cloroformo; en el líquido resultante de reunir todos los extractos lignínicos logran identificar los siguientes compuestos: guayacol, etilguayacol, etil-siringol y vinilguayacol. No detectan la presencia de ácido ferúlico y sí la de los demás compuestos identificados por Pearl, añadiendo a la lista acetovainillona y acetosiringona.



Guayacol

Etilguayacol

Etilsiringol

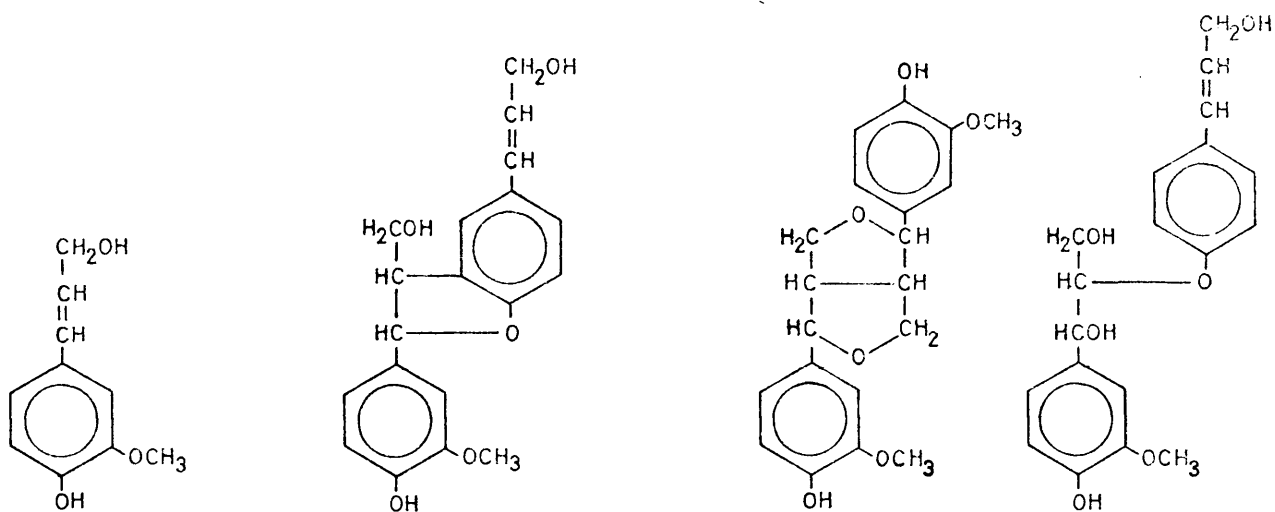
Vinilguayacol

Según Klason, el alcohol coniferílico es la unidad de partida en la formación de la lignina de coníferas (54), (48). Apoya esta tesis la presencia de coniferín (glucósido del alcohol coniferílico) en el cámbium de la madera del abeto rojo.

Erdtman (54) sostiene la idea de que la lignina de coníferas se forma

por condensación, previa deshidrogenación enzimática, de derivados de guayacilpropano.

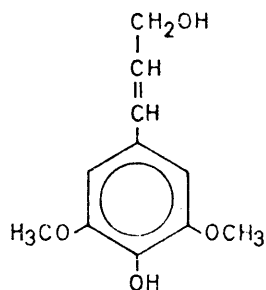
Freudenberg y colaboradores (54, (48) aislan e identifican algunos compuestos que señalan como intermedios en la formación de la lignina de coníferas a partir del alcohol coniferílico; entre ellos se citan como más importantes el dehidrodiconiferilalcohol, pinorresinol y guayacilglicerol -2- coniferil éter, además de una metilquinona de este último muy inestable; la condensación de estas unidades continua por deshidrogenación enzimática.



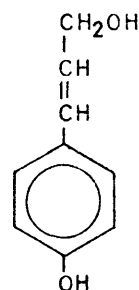
Coniferilalcohol Dehidro-diconiferilalcohol D, L. Pinorresinol Guayacilglicerol -2- coniferil éter.

Goldschmid y Hergert (54) detectan la presencia de glucósidos fenólicos en el cámbium de la madera del abeto del oeste, por lo que sugieren que la lignificación procede vía glucósido.

Para la lignina de frondosas se han propuesto como unidades de partida, los alcoholes sinapílico y p-cumarílico, además del coniferílico, y el mismo mecanismo de condensación por deshidrogenación enzimática.



Alcohol Sinapílico



Alcohol p-Cumarílico

En cuanto a la ordenación de las unidades estructurales en el polímero lignínico, un gran número de investigadores sostiene la idea de que se trata de una distribución al azar; sin embargo, las investigaciones de Forss, Fremer y Stenlund con la lignina del abeto rojo (55) parecen indicar que ésta es un polímero ordenado formado por unidades estructurales idénticas que se repiten, cada una de las cuales contiene 16 unidades de guayacilpropano y 2 de p-hidroxifenilpropano; 8 de las unidades de guayacilpropano y las 2 de p-hidroxifenilpropano están unidas entre sí por enlaces carbono-carbono y de tipo éter alquil-arílicos, formando un anillo; las restantes 8 unidades de guayacilpropano están unidas una a cada una de las 8 anteriores por enlaces éter alquilo-arilo; cuatro de ellas se unen además a los carbohidratos de la madera por enlaces éter, y las otras cuatro a otras unidades estructurales de lignina idénticas.

Con anterioridad, Forss y Fremer (56) habían encontrado que entre el 14 y el 24% de la lignina determinada gravimétricamente en la madera del abeto rojo (lo que corresponde a un 4-6,9% del total de la madera, ya que el contenido en lignina es del 28,6% en esta especie) se disuelve en una cocción con bisulfito ácido, independientemente del pH, en tanto que la disolución del resto de la fracción lignínica depende bastante del pH.

La fracción que se disuelve independientemente del pH, es de composición análoga a la fracción lignínica propiamente dicha, pero de menor tamaño

molecular y constituye lo que generalmente se conocen como hemiligninas de la madera. Las hemiligninas dan espectros ultravioleta, en solución alcalina, que difieren de los que dan las fracciones lignínicas (el máximo se desplaza de 282 a 287 m μ) (57); por otra parte sus disoluciones son de color amarillo, en contraste con el marrón oscuro de las de lignina (55). La madera del abeto rojo contiene, según Forss, Fremer y Stenlund (55), un 29% de materia lignínica (23% de ligninas y 6% de hemiligninas).

El menor tamaño molecular de las hemiligninas se traduce lógicamente en una mayor facilidad de disolución al cocer la madera.

Según Jensen, Fremer y Forss, la denominada "lignina nativa" de Brauns presenta un espectro ultravioleta, en disolución alcalina, semejante al de las hemiligninas (57).

Un gran número de compuestos aromáticos, algunos de los cuales han sido propuestos como intermedios en la formación del polímero lignínico, se han encontrado en la madera al estado de monómeros; constituyen en conjunto los llamados lignanos, de los que Freudemberg y Knof aislaron algunos en cantidades de un 0,4% del total de la madera (1,4% del contenido en lignina), trabajando con la madera del abeto rojo (58). Se verán con más detalle al tratar de los extractos de la madera.

La mayoría de las ligninas aisladas son polvos amorfos de color café, cuyas propiedades físicas pueden variar ampliamente dependiendo del método empleado para aislarlas.

El peso molecular promedio de una unidad estructural en el polímero de lignina es aproximadamente de 184. Para la lignina de Bjorkman se encontró un peso molecular promedio de 11.000, con lo que el grado de polimerización sería aproximadamente 60. Para ligninas de Brauns, alcohólicas, -

ácidas y alcalinas, de pinabete, se encontraron valores comprendidos entre 1.000 y 12.000. El peso molecular de los sulfonatos de lignina fraccionados varía de 300 a 140.000 (4).

Forss, Fremer y Stenlund (59) encontraron que el 80% de los ligno-sulfonatos procedentes de la cocción bisulfítica de la madera del abeto rojo, tenía un peso molecular inferior a 32.500 después de dos horas de cocción, inferior a 19.500 tras una cocción de 4 horas y menor de 16.000 al cabo de 8 horas de cocción.

Las ligninas en disolución tienen la propiedad de absorber luz ultravioleta, exhibiendo un máximo de absorbancia a 280 m μ aproximadamente, aunque en esto también existen diferencias entre las de diferentes especies (60).

4.2.1.4. - Extractos de la madera.

Existen en la madera otros compuestos que se presentan en pequeñas cantidades, a pesar de lo cual su importancia es a veces muy elevada; son los llamados extractos o componentes extraños de la madera.

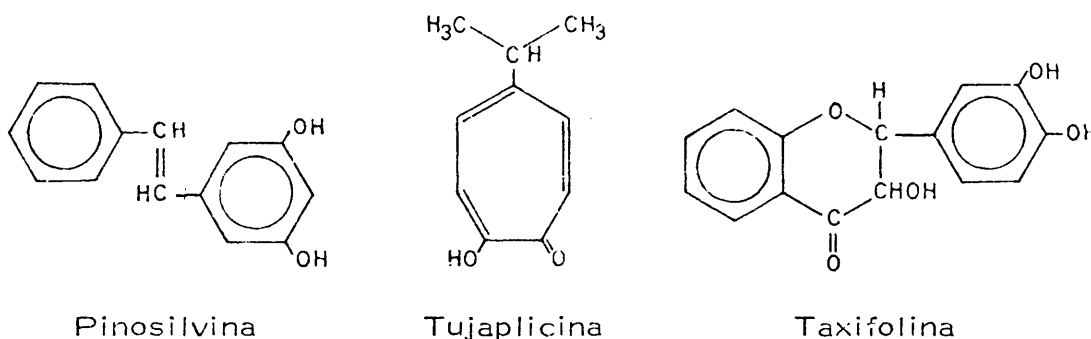
El número de estos extractos es muy elevado y su naturaleza muy variada. Entre otros compuestos incluyen, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, terpenos, alcoholes, aldehidos, fenoles, quinonas, pequeñas cantidades de monosacáridos y polisacáridos solubles en agua, etc.

Gran número de aceites esenciales y fijos son específicos de algunas maderas así como ciertos ácidos resínicos, esteroides, taninos, materias colorantes e incluso alcaloides.

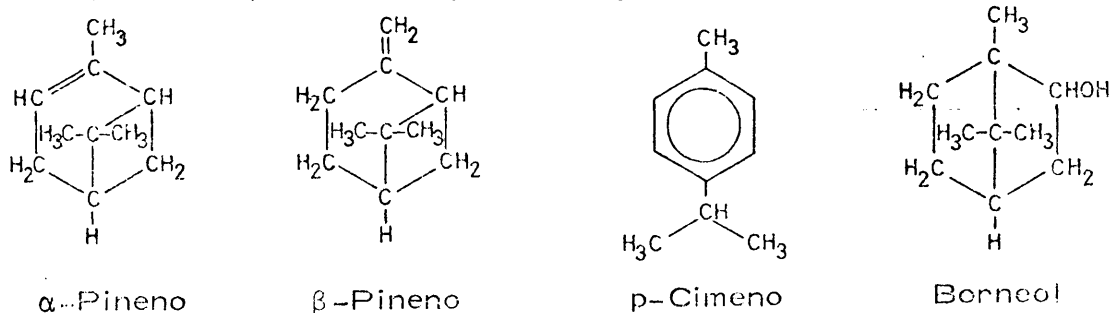
Como ya se indicó, la importancia de estos compuestos extraños es a veces muy superior a lo que su presencia cuantitativa puede hacer suponer.

Algunos extractos fenólicos, como la pinosilvina y su éter monomético, inhiben el proceso de delignificación en el método ácido al sulfito de calcio.

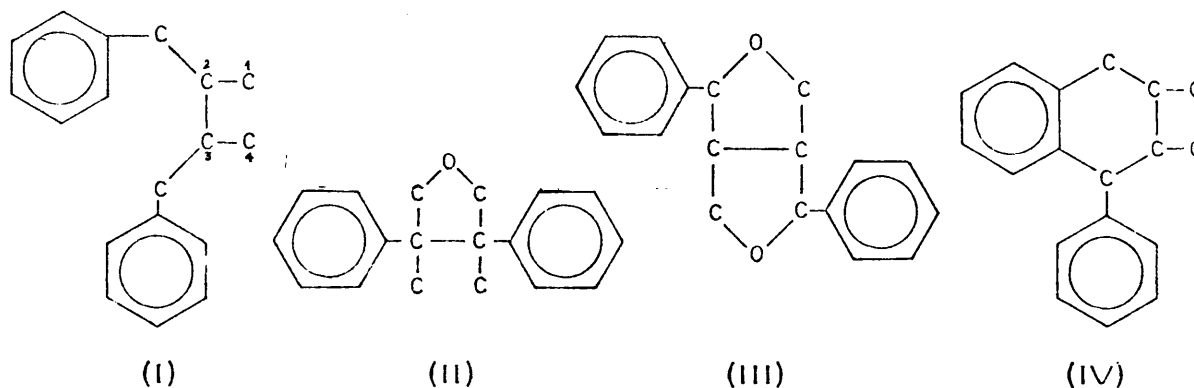
Otros pueden participar en la corrosión de los digestores al formar complejos con el hierro; se trata de agentes secuestrantes o quelantes, entre los que pueden citarse la tujaplicina, que tiene en su molécula un anillo de 7 carbonos, y la taxifolina, un derivado del catecol.



Otros, en fin, dan lugar a subproductos económicamente recuperables; así, de las lejías negras resultantes del proceso al sulfato, se recupera el aceite de bogol o tall-oil y de los gases de alivio del digestor, el aguarrás al sulfato. El primero consiste en una mezcla de ácidos grasos y resínicos libres, junto con algunos materiales neutros (esteros, alcoholes superiores, algunos hidrocarburos y quizá ésteres de los ácidos grasos) atrapados por los ácidos o solubles en ellos; la producción de aceite de bogol puede llegar hasta los 50 kg por Tm de pasta seca al aire. El segundo está constituido principalmente por una mezcla de hidrocarburos terpénicos, entre los que predominan el α -pineno y el β -pineno; otro tipo de aguarrás es el que resulta al procesar por el método al sulfito la madera de coníferas; el aguarrás al sulfito tiene como principales componentes el p-cimeno y el borneol.



Un importante grupo de extractos de la madera lo constituyen los lignanos, familia de compuestos ópticamente activos, caracterizados por poseer un esqueleto de 2,3-dibencilbutano (I); las cadenas laterales pueden existir en varios estados de oxidación y el esqueleto anterior puede sufrir modificaciones por ciclación que dan lugar a derivados de tetrahydrofurano (II), tetrahydrofurofurano (III) y tetrahidronaftaleno (IV).



Entre los lignanos más importantes pueden citarse el pinorresinol, matairesinol, olivil, liovil, α -conidendrin, etc.

Como ya se indicó, gran parte de estos compuestos han sido propuestos como iniciales o intermedios en la formación de la lignina.

Una característica importante de los extractos de la madera es la de que su distribución no es uniforme ni en todo el tronco del árbol ni aún en una astilla individual.

4. 2. 2. - Comportamiento de los componentes de la madera en el proceso de cocción al sulfato.

La obtención de pastas químicas celulósicas a partir de la madera requiere la separación de la fracción lignínica de la misma. Por otra par-

te, los métodos empleados por las industrias pasteras para solubilizar la lignina no son selectivos, por lo que parte de la fracción celulósica pasa a la disolución.

Cuanto mayor sea la calidad pretendida para la pasta, más intenso debe ser el ataque sobre la madera para solubilizar la fracción lignínica, lo que, normalmente, se traduce en una mayor pérdida de componentes celulósicos; en general, puede decirse que a mayor calidad para la pasta obtenida, menor rendimiento.

Los métodos empleados en el ataque químico de la madera disuelven fundamentalmente a la fracción lignínica de la misma, pero el ataque no se ciñe únicamente a la ruptura de enlaces entre unidades de lignina o entre éstas y los carbohidratos de la madera sino que la lignina sufre además algunas modificaciones; desde luego, en los métodos alcalinos es así y las ligninas a la sosa (o alcalilignina) y al sulfato, que resultan, difieren, en cuanto a estructura y composición química, de las que presenta el polímero en estado nativo.

La diferencia fundamental entre el método a la sosa y el proceso al sulfato es que la lejía empleada en el segundo contiene, además de NaOH , Na_2S , que acelera la delignificación de la madera, por lo que la fracción celulósica queda expuesta al ataque durante períodos de tiempo más cortos.

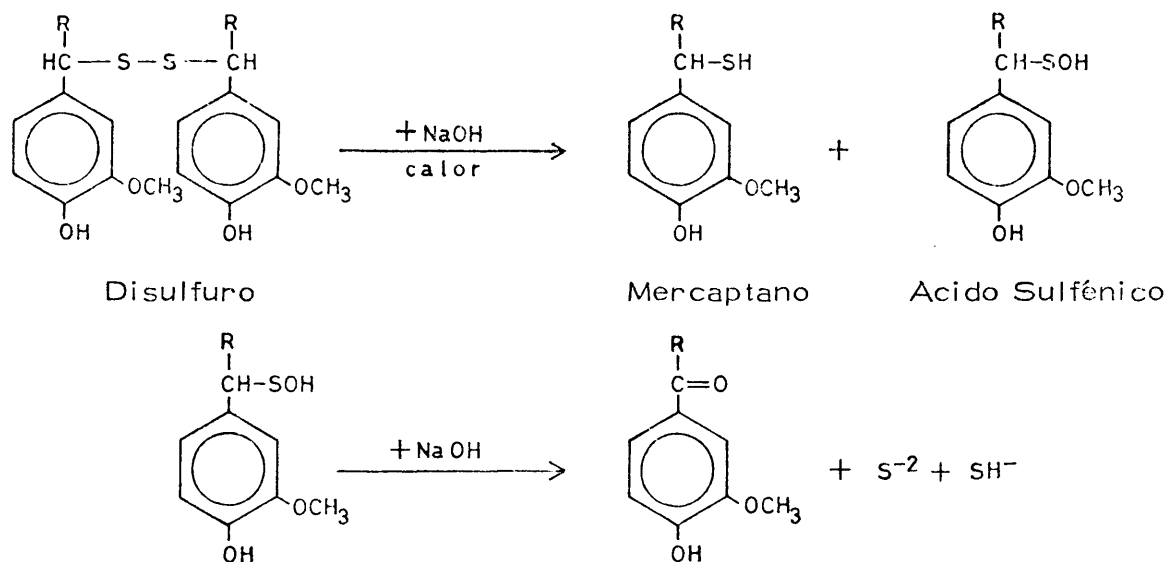
Durante la cocción al sulfato, el azufre del Na_2S entra en la molécula de lignina y ésta pasa a la disolución en forma de tiolignina con un contenido en azufre de aproximadamente un 2%.

El mecanismo por el cual la lignina se disuelve parece ser el siguiente: (47), (61), (62), (63).

Durante la fase de calentamiento, todavía a baja temperatura, los grupos hidroxílicos del carbono 1 de la cadena lateral de las unidades de p-hidroxifenilalcoholes son sustituidos por grupos mercaptanos; asimismo comienza la ruptura de enlaces éter del polímero lignínico con entrada de grupos mercaptano al final de los fragmentos.

Los mercaptanos formados son inestables en solución alcalina, pero se transforman parcialmente en sulfuros orgánicos, por reacción con grupos hidroxílicos de la misma u otra molécula, y en disulfuros, por reacción entre dos mercaptanos con deshidrogenación.

Los disulfuros formados se descomponen al aumentar la temperatura, dando lugar a mercaptanos y ácidos sulfénicos; estos últimos en presencia de NaOH dan lugar al correspondiente compuesto carbonílico.



La hidrólisis alcalina de las tioligninas regenera, pues, iones sulfuro e hidrosulfuro que repiten las reacciones citadas al principio, con lo que el polímero lignínico va degradándose, resultando así más fácil su solubilización.

El aumento de temperatura favorece la ruptura de enlaces éter al cohilo-arilo lo que da lugar a la formación de grupos hidroxifenólicos libres, que hacen a la lignina más soluble en NaOH.

La influencia de los iones sulfuro e hidrosulfuro es decisiva, no sólo por lo ya expuesto, sino porque, además, al bloquear el azufre los grupos activos, se impide la condensación de los fragmentos formados.

En efecto, cuando la cocción se lleva a cabo con NaOH solamente, la formación, por deshidratación, de un doble enlace entre los átomos de carbono 1 y 2 de las cadenas propánicas unidas a anillos bencénicos y subsiguiente ruptura del enlace entre los átomos de carbono 2 y 3, da lugar a la formación de formaldehído, que condensa rápidamente con los fenoles en solución alcalina. En este proceso parece encontrarse la explicación de la progresiva disminución de la cantidad de lignina disuelta a medida que progresa la cocción en el proceso a la sosa.

En la cocción al sulfato, la entrada de azufre en el carbono 1 de las cadenas propánicas impide la formación de formaldehído, a la vez que los grupos activos alcohol-bencénicos quedan bloqueados también por azufre; se impide así la condensación, y la delignificación se acelera.

Los grupos metoxilo de la lignina se separan hidrolíticamente del anillo bencénico al reaccionar con NaOH y Na_2S , dando lugar a la formación de metanol, metil mercaptano y sulfuro de dimetilo, responsables estos dos últimos de gran parte de los olores desagradables en las fábricas de pasta al sulfato.

Como ya se ha indicado, las tioligninas disueltas en los licores negros residuales del proceso al sulfato tienen un contenido en azufre de aproximadamente un 2%. Field, Drummond, Riggins y Jones (64) indican que el

azufre de las tioligninas se encuentra formando parte de compuestos de tipo sulfóxidos, sulfonas y sulfuros (aunque parece ser que no de dialquilo), pero no de grupos tiol, tiocarbonilo, disulfuro o polisulfuro.

En cuanto al tamaño molecular de estas tioligninas, Mc Naughton, Yean y Goring (65) separaron cinco fracciones con pesos moleculares comprendidos entre 1.800 y 51.000; indican, asimismo, los autores que el tamaño molecular de las ligninas extraídas de la madera durante la cocción al sulfato va siendo mayor a medida que ésta progresa.

El ataque sobre la holocelulosa es algo que los métodos químicos de obtención de pastas no pueden evitar y que, como se indicó, aumenta con la calidad pretendida para el producto.

Las reacciones a considerar en cuanto al comportamiento de los carbohidratos de la madera en el proceso de cocción al sulfato son: (3), (4), (43), (61), (66), (67):

- Hinchamiento, que origina cambios físicos en las paredes de las fibras.
- Disolución alcalina sin degradación química.
- Reprecipitación y absorción sobre las fibras.
- Hidrólisis alcalina de los grupos acetilo.
- "Pelado" alcalino: reacción en cadena que comprende enolización, isomerización, hidrólisis de enlaces β -alcoxicarbonílicos y posterior degradación de los productos de hidrólisis a hidroxiácidos.
- Detención de la reacción anterior por formación de configuraciones álcali estables.

- Hidrólisis alcalina de los enlaces β -glicosídicos, lo que origina despolimerización de las cadenas moleculares, dando fragmentos más cortos, que quedan expuestos a posterior degradación por "pelado" alcalino.

El hinchamiento se produce por solvatación de los grupos hidroxílicos de los carbohidratos por los iones OH^- y el agua. El hinchamiento facilita la penetración de la lejía, favoreciendo la uniformidad de la cocción.

Particular importancia tienen las reacciones de "pelado" alcalino y de hidrólisis de los enlaces β -glicosídicos entre las unidades que forman las cadenas de holocelulosa.

El "pelado" alcalino comienza con la enolización de los grupos carbonilo de las unidades finales de las cadenas de carbohidratos, seguida por la isomerización de los enodiolos formados a compuestos β -alcoxicarbonílicos, que son extremadamente inestables en álcali caliente y se descomponen rápidamente, con lo que la unidad final se elimina y queda al descubierto un nuevo grupo aldehído en otra unidad final, que sufre las mismas reacciones, prosiguiendo la degradación a lo largo de la cadena, hasta que se llega a una unidad final con una configuración álcali-estable y el "pelado" se detiene por bloqueo.

Las unidades finales antes aludidas son normalmente los correspondientes ácidos meta o isosacarínicos (según que el enlace sea 1,3 ó 1,4). En el primer caso el "pelado" se interrumpe por ser el ácido metasacarínico álcali-estable en tanto que en el segundo la reacción progresa a lo largo de la cadena.

Aunque el "pelado" alcalino es más significativo en el caso de las hemicelulosas, la celulosa noble también sufre cierta degradación por esta causa.

Comienzan por oxidarse a ácido isosacarínico las unidades terminales de las cadenas de α -celulosa, con lo que queda al descubierto un nuevo grupo final reductor que repite la acción, y el pelado prosigue hasta que sobreviene el bloqueo, al quedar unida la cadena a una unidad de ácido metasacarínico, que es álcali-estable. Las cadenas de α -celulosa pueden perder de esta manera más de 50 unidades de glucosa (3). En todo caso la digestión al sulfato debe interrumpirse antes de que el G.P. de la celulosa noble baje de 1500 unidades de glucosa ($\mu \geq 30\text{cp}$) (4).

En el caso de las hemicelulosas la tendencia al bloqueo es mayor en los xilanos que en los glucomananos.

Aparte de la degradación por "pelado", las cadenas de holocelulosa pierden buen número de unidades por ruptura hidrolítica de enlaces β -glicosídicos.

Las cadenas de xilanos pierden los grupos acetilo y las unidades de ácido urónico que les acompañan, por hidrólisis alcalina, durante la cocción de la madera por el método al sulfato.

El grupo carboxilo presenta electroafinidad que, transmitida a través del átomo de oxígeno piranósico, hace extraordinariamente resistente a la hidrólisis ácida el enlace ácido urónico-azúcar; esto mismo explica su inestabilidad en álcali caliente.

Las unidades de arabinosa existentes en los xilanos de maderas de coníferas son también ácido-lábiles, pero resisten muy bien la hidrólisis alcalina.

Por tanto, los 4-*o*-metilglucuronoxilanos de las maderas de frondosas dan lugar a unidades de ácido 4-*o*-metil-D-glucurónico y cadenas más o

menos largas de xilanos, en tanto que los 4-o-metilglucuronoaraboxilanos de las coníferas originan ácido 4-o-metil-D-glucurónico y araboxilanos. En uno y otro caso las cadenas de xilanos disminuyen su solubilidad al perder sustituyentes pero, si su G.P. ha disminuido suficientemente, pueden pasar a la lejía negra.

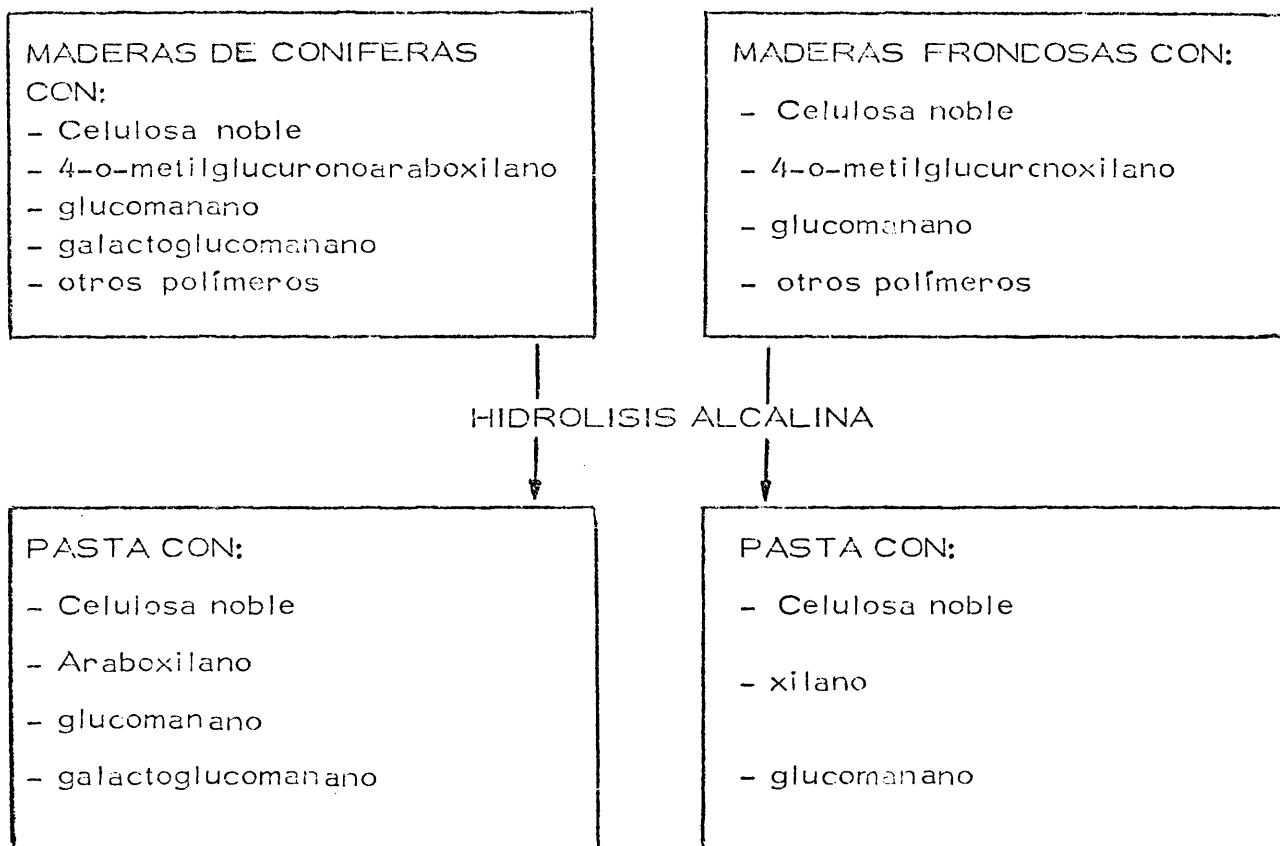
Los grupos acetilo de los glucomananos se hidrolizan fácilmente en álcali, al igual que los de los xilanos; su eliminación aumenta considerablemente la resistencia de los glucomananos a la hidrólisis.

Entre los galactoglucomananos existe una fracción, la de mayor contenido en galactosa, altamente soluble en agua y lo mismo ocurre con los arabogalactanos, particularmente abundantes en el género lárix.

Finalmente, las unidades de ramnosa presentes en algunas cadenas hemicelulósicas son ácido-lábiles pero resisten muy bien a la hidrólisis alcalina; lo mismo ocurre con las unidades de ácido galacturónico de los galacturonogalactanos.

El comportamiento de los carbohidratos de la madera durante la cocción al sulfato no presenta diferencias sustanciales respecto de sus reacciones cuando se emplea NaOH solamente. La influencia del azufre puede despreciarse, pues, en este caso, con la sola excepción de los iones polisulfuro, que oxidan algunos grupos carbonilo, y la disminución del tiempo que la holo-celulosa está expuesta a la degradación alcalina, debido a la aceleración del proceso de deslignificación provocada por la presencia de iones sulfuro e hidrosulfuro en la lejía de cocción.

En el cuadro siguiente se resume el comportamiento general de los carbohidratos de la madera en el proceso de obtención de pasta al sulfato:



Todos estos polímeros celulósicos que permanecen en la pasta tras la cocción, sufren una disminución en su G.P. Algunos fragmentos suficientemente pequeños pueden pasar disueltos a la lejía negra.

4. 2. 3. - Composición de las leñas negras residuales.

Las reacciones de los componentes prioritarios de la madera durante la cocción al sulfato, vistas en este apartado, sugieren la presencia en las leñas negras de los siguientes compuestos o grupos de compuestos:

- 1) Productos de degradación de la lignina: Tioligninas con tamaños moleculares que varían dentro de un amplio espectro. Se ha comprobado incluso la presencia de algunos monómeros libres (o derivados de éstos) procedentes de la fracción lignínica de la madera en las leñas negras resultantes de cocciones alcalinas. Pueden citarse entre otros: Vainillina, siringaldehído,

ácidos vainillílico, siríngílico, ferúlico, p-hidroxibenzóico, y p-cumárico (51) acetosiringona y acetovainillona (49) fenol, pirocatecol y siríngol (4), (50), guayacol, etilguayacol, etilsiríngol y vinilguayacol (53). También se encuentran presentes, mercaptanos y sulfuros y disulfuros orgánicos, de los que se recuperan, en los gases procedentes del digestor, los de bajo peso molecular. La hidrólisis de los grupos metoxilo de la lignina origina metanol, metilmercaptano y dimetilsulfuro, que se recuperan también de la fracción gaseosa.

-2) Productos de degradación de la celulosa noble y sobre todo de las hemicelulosas: Ya se indicó que las cadenas de celulosa noble pierden algunas unidades de glucosa, que se oxidan a ácido isosacarínico. Green (68) identificó en lejías negras alcalinas el ácido α -D-isosacarínico, que puede formarse por degradación de unidades de glucosa, manosa y/o galactosa.

Las unidades eliminadas de las cadenas hemicelulósicas por "pelado" alcalino se transforman en hidroxiácidos. Entre éstos se han identificado en lejías negras alcalinas: láctico, glicólico y diversos ácidos aldónicos y sacarínicos (69). Los ácidos aldónicos en estado libre se transforman en sus γ -o δ lactonas, siendo estas últimas más estables (70).

La presencia de ácidos orgánicos volátiles en lejías negras alcalinas se investigó por cromatografía en columna de gel de sílice, después de separada la lignina por acidificación (69). Se identificaron así los ácidos valérico, butírico, propiónico, acético, oxálico y fórmico. Un calentamiento posterior del licor a 170°C rebaja considerablemente su contenido en estos ácidos.

La degradación de los xilanos deja libres unidades de ácido 4-o-metil-D-glucurónico.

Se entiende que todos los ácidos citados se encontrarán en las lejías negras resultantes del proceso al sulfato (pH muy alcalino), en forma

de sus correspondientes sales sódicas.

Las cadenas hemicelulósicas degradadas pueden pasar a la disolución si su tamaño molecular disminuye suficientemente.

Ya se indicó que los arabogalactanos, así como una parte de los galactoglucomananos son solubles incluso en agua.

Se ha probado la existencia de azúcares individuales en las lejías negras, aunque en pequeñas cantidades (69); la glucosa parece ser la más abundante.

La cocción al sulfato afecta también a algunos componentes extraños de la madera. Como más importante ya se ha citado la recuperación del tall-oil o aceite de bogol en las lejías negras y del aguarrás al sulfato en los gases de alivio del digestor.

La presencia de iones sulfuro, polisulfuro, tiosulfato, sulfito y sulfato en los licores negros del proceso al sulfato resulta casi evidente. Olsson y Samuelson (71) han desarrollado un método para la determinación cuantitativa de los mismos que contempla su previa separación de la materia orgánica. Yors-ton (72) propone un método para determinación conjunta de sustancias reductoras inorgánicas (sulfuro, tiosulfato, sulfito) que consiste en una modificación del método de Young y en el que también una primera etapa consiste en la separación de la materia orgánica presente en el licor residual.

4.2.4. - El método propuesto debe eliminar del agua residual tratada la fracción más contaminante.

Las aguas residuales objeto del tratamiento propuesto (Aguas III) tienen la misma composición que las lejías negras resultantes de la cocción de la madera, pero su concentración es mucho menor, como ya se ha indicado.

Su contenido en sólidos disueltos varía normalmente de 2 a 4 g/l ,frente a los 140-160 g/l de las lejjas negras que se envían a recuperación. No obstante, presentan un color marrón obscuro, alta D. Q. O. , una D. B. O. que, aunque representa una pequeña fracción del contenido en materia oxidable total, tiene un valor elevado en términos absolutos y una gran capacidad para formar espumas muy persistentes.

Tres de estas propiedades contaminantes, el color, la D. Q. O. y la capacidad espumante, son atribuibles fundamentalmente a la fracción lignínica del vegetal, disuelta en el agua residual al estado de coloide.

Las moléculas lignínicas en disolución poseen carga eléctrica negativa, debido a la presencia en las mismas de grupos CNa ionizados. Por otra parte, la presencia de α hidrilos fenólicos en las moléculas de lignina en disolución determina una acusada aptitud de las mismas a rodearse, por acción polar, de grupos OH^- del medio disolvente; éstos, que están fuertemente solvatados, aportan consigo moléculas de agua solvatante, que pasa a formar parte de la capa envolvente electronegativa, estabilizando la micela coloidal lignínica. Esta capa tiende a rodearse de cationes (contra-iones), formándose así la doble capa de Gouy-Chapman.

El predominio de cargas negativas establece una diferencia de potencial entre la superficie cargada y la disolución; se trata del potencial electrocinético o potencial zeta.

La adición de ácido enriquece el medio en iones OH_3^+ cuyo campo eléctrico es muy fuerte, debido a su pequeño tamaño. La carga negativa global de las micelas coloidales es neutralizada y el potencial zeta disminuye, hasta alcanzar el valor cero (punto isoeléctrico); la capa solvática va perdiendo hidroxiliones, con lo que el edificio micelar se destruirá, produciéndose la coagulación de la lignina.

Separada la lignina de las aguas residuales tratadas, las propiedades contaminantes disminuirán grandemente.

En la bibliografía pueden encontrarse algunas referencias que confirman la posibilidad práctica del tratamiento ácido:

En el método de Klason, para determinación del contenido en lignina de la madera, se precipita aquélla con ácido, una vez extraída del vegetal (73).

Pearl (48) indica también la posibilidad de precipitar con ácido las ligninas disueltas en las lejías negras residuales del proceso al sulfato.

Merewether (74) describe los resultados obtenidos al estudiar las condiciones de precipitación con ácido de la lignina disuelta en las lejías resultantes de la cocción al sulfato de madera de eucalipto. El aumento de la temperatura favorece la precipitación y la posterior filtración. Se trata, no obstante, de lejías concentradas (con un contenido en sólidos disueltos superior al 16%) y la finalidad no es la de depurar las aguas sino recuperar la lignina en ellas disuelta.

De la posibilidad práctica a la aceptabilidad económica suele mediar un largo trecho salvable, en el caso que nos ocupa, sólo mediante una división previa de la corriente residual total a fin de dar el tratamiento ácido sólo a las aguas residuales que por su composición puedan ser afectadas por él, en cuanto a disminución de sus características contaminantes se refiere.

CORRIENTE RESIDUAL TOTAL

La cantidad de agua residual vertida por una fábrica de pasta al sulfato es muy elevada; puede darse como valor normal $100 \text{ m}^3/\text{Tm}$ de pasta (75), lo que para una fábrica de $400 \text{ Tm}/\text{día}$, que trabaje las 24 horas del día, supondría un caudal de vertido de aproximadamente $1.700 \text{ m}^3/\text{h}$.

Solo una pequeña fracción de las aguas que constituyen este efluente total es susceptible, por su composición, de ser afectada por el tratamiento ácido propuesto; este tratamiento afecta fundamentalmente a la fracción lignínica separada del vegetal y disuelta al estado de coloide. Bastará, pues, añadir el ácido sólo a las aguas que la contengan, ya que en las restantes tal adición resultaría inútil.

La adición de ácido a todo el caudal residual en conjunto supondría un consumo muy elevado de reactivo y una menor eficacia del mismo, por el grado de dilución en que se encontraría el coloide a eliminar, que dificultaría, además, la obtención de un precipitado fácilmente separable. Por consiguiente, como primer paso, se propone la división de la corriente total de vertido de una fábrica de pasta al sulfato en otras tres, ya citadas en la Introducción, a fin de dar a cada una de ellas el tratamiento mas adecuado.

En el diagrama de flujo de la figura 4.1, puede observarse la procedencia de las diferentes aguas que componen las tres corrientes apuntadas.

Las Aguas I contienen principalmente sólidos en suspensión (cortezas, astillas, tierra) y pequeñas cantidades de azúcares, resultantes de la hidrólisis suave que sufre la madera en contacto con el agua. Son fácilmente acondicionables mediante tratamiento primario de tipo físico, decantación, que elimina los sólidos en suspensión; la eliminación de los compuestos biodegradables presentes en estas aguas puede lograrse en un proceso final de aireación, común a las tres corrientes residuales.

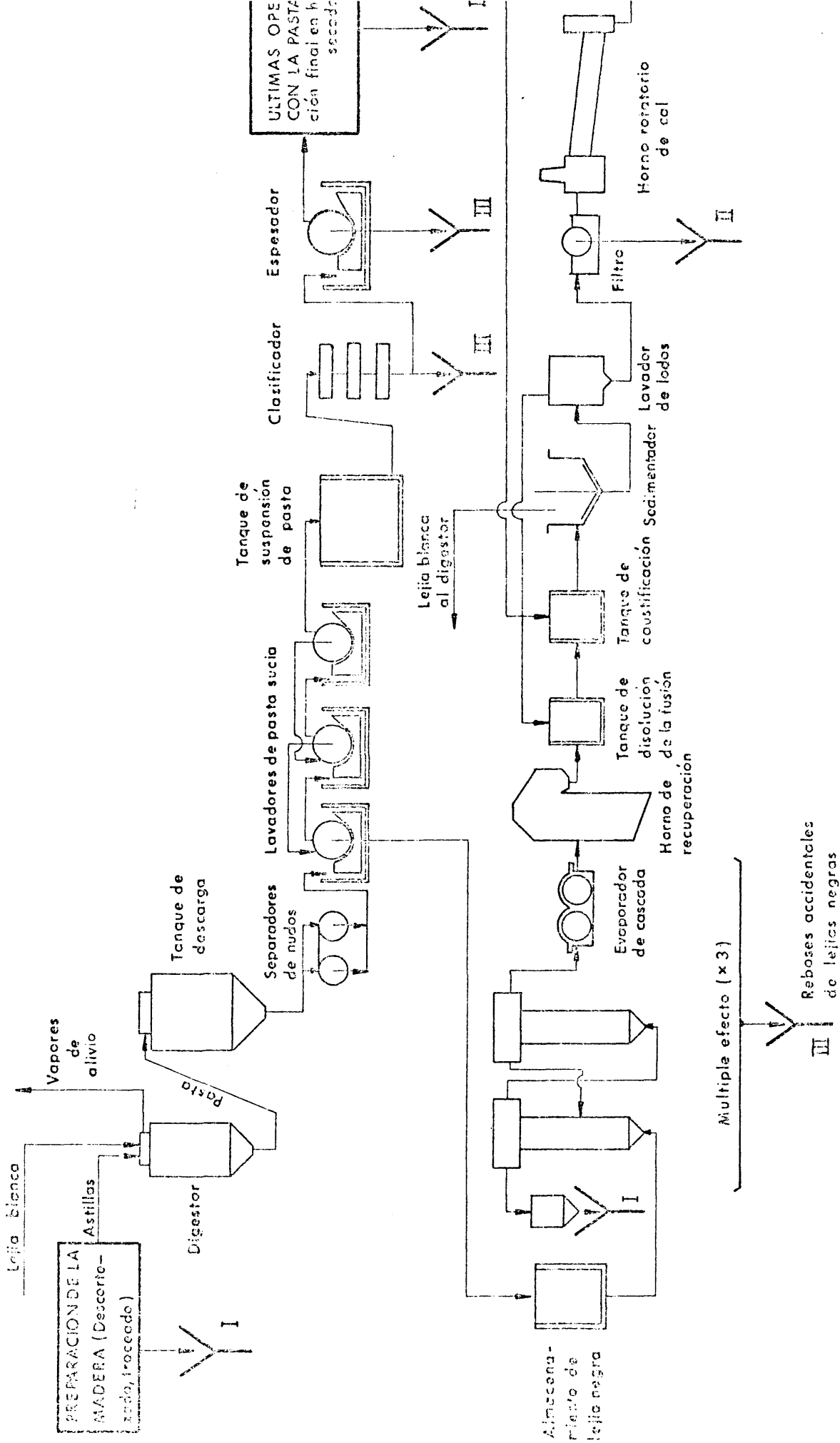


FIG. 4.1. - Diagrama del proceso de fabricación de pasta de papel, con el detalle de la preparación de las fibras.

Las Aguas II son también turbias, por las materias suspendidas (orgánicas e inorgánicas) que contienen, y llevan, además, algo de grasa; requieren un tratamiento más completo de tipo físico-químico, mediante el empleo de floculantes tradicionales.

Finalmente las aguas que constituyen el objeto del presente trabajo, Aguas III, contienen materia orgánica de naturaleza lignínica, disuelta al estado de coloide, y productos de degradación de las hemicelulosas y de la propia celulosa noble, amén de sustancias inorgánicas como NaOH, Na_2S etc.; su composición es análoga a la de las lejías negras residuales resultantes del ataque de la madera pero su concentración es mucho menor. Tienen un color marrón oscuro, alta D. Q. O. y D. B. O. y la propiedad de formar espumas persistentes.

Su contenido en sólidos, 0,2-0,4% frente al 14-16% de las lejías enviadas a recuperación, impide que puedan tratarse como éstas por evaporación y calcinación, pero sus características contaminantes hacen necesario un tratamiento de depuración que las acondicione para el vertido, sin olvidar la posibilidad de su reutilización, juntamente con las I y II, si el grado de depuración alcanzado fuese suficiente.

Estas Aguas III son las que requieren un tratamiento más energético, cual es el propuesto en el presente trabajo, y que consiste en la adición de protones en cantidades capaces de coagular la lignina coloide. Se propone también un proceso posterior de adsorción con carbón activo.

Para la eliminación de los compuestos biodegradables que permanecen en estas aguas tras el tratamiento indicado pueden someterse las tres corrientes, en conjunto, a un tratamiento de aireación, si el valor de la D. B. O. así lo aconsejase.

Resumiendo, pues, queda el esquema de la figura 4.2. para el tratamiento de las aguas residuales de una fábrica de pasta al sulfato cruda, según la división de corrientes establecida:

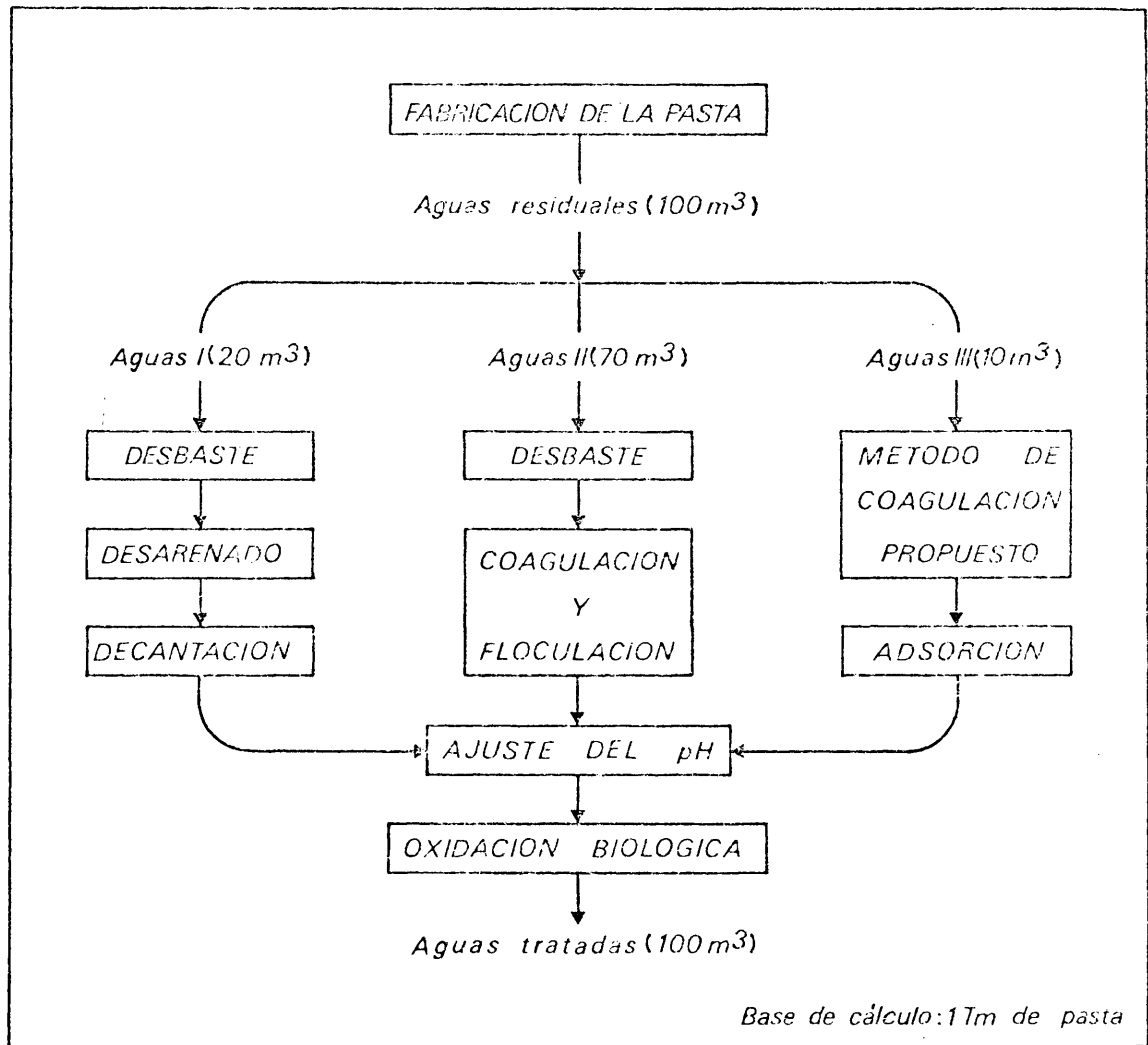


FIG. 4.2. - Esquema de tratamiento propuesto

4.4. - POSIBILIDAD DE EMPLEAR OTROS ACIDOS DISTINTOS AL SULFURICO.

La elección del H_2SO_4 como coagulante, en lugar de otros ácidos, puede justificarse, otras consideraciones aparte, por razones

puramente económicas; en efecto, de ácido nítrico harían falta 63 Kg para aportar 1 Kg de H^+ , en tanto que esto mismo se logra con 49 Kg de H_2SO_4 , por otra parte mucho más barato en el mercado. De HCl bastarían 36,5 Kg, pero el menor precio del H_2SO_4 compensa sobradamente la diferencia.

El H_2CO_3 parece a primera vista de gran interés, ya que es producto residual de las fábricas de pasta al sulfato (horno de cal); sin embargo, el empleo de este ácido supondría unos gastos de inmovilizado (conducción y absorción del CO_2) que, por otra parte, no evitarían los correspondientes al equipo de alimentación de H_2SO_4 , cuya utilización seguiría siendo necesaria, ya que con ácido carbónico no podría conseguirse un pH por debajo de 5.

Parece, pues, que el H_2SO_4 es el coagulante más idóneo para las Aguas III.

5.- PARTE EXPERIMENTAL

5. - PARTE EXPERIMENTAL.

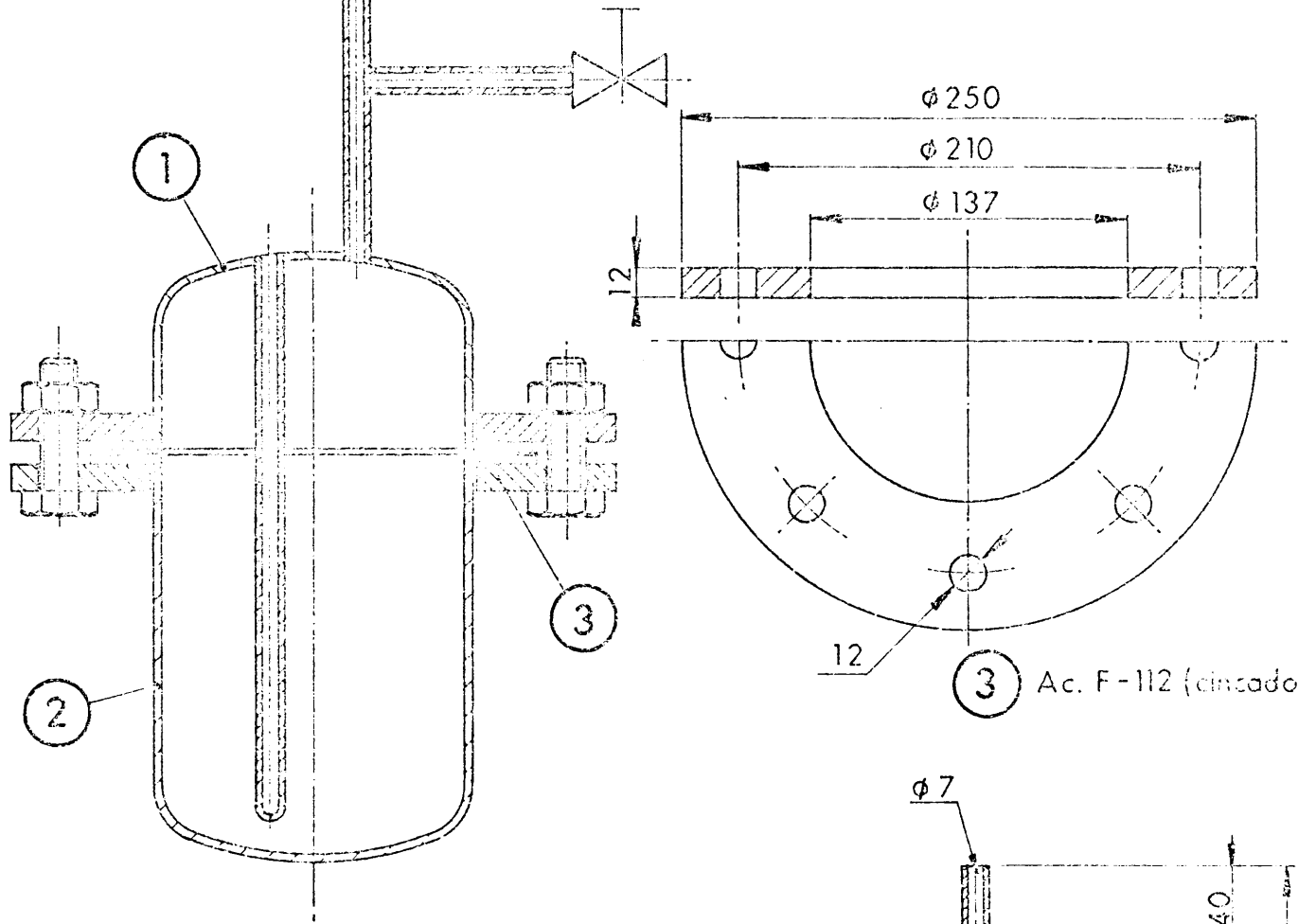
5. 1. - PREPARACION DE LAS AGUAS RESIDUALES:

En un principio se recibieron las aguas residuales de la fábrica que la E. N. C. E. tiene en Huelva, observándose que gran parte de sus características sufrían modificaciones sensibles con el tiempo; dado que en el envío podían transcurrir algunos días, se hizo necesaria la obtención de las mismas en el laboratorio y la realización de los diferentes ensayos en un período de tiempo lo más reducido posible, durante el cual las aguas se conservaron en recipientes de plástico, cerrados y fuera de la luz, en el interior de un frigorífico, a baja temperatura.

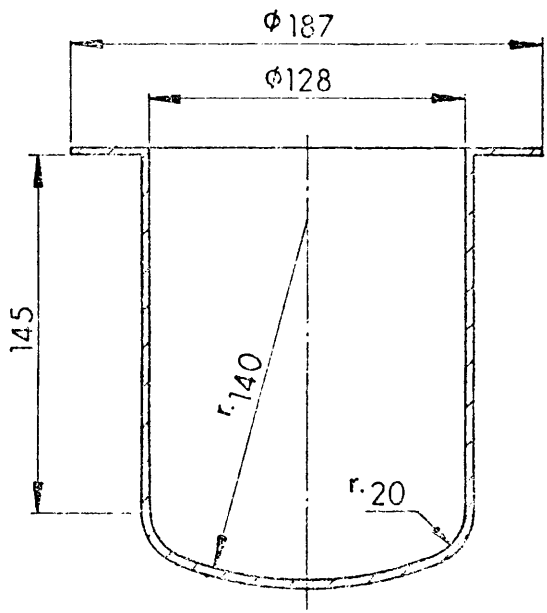
Como ya se ha indicado, las aguas residuales a tratar tienen la misma composición que las lejías negras resultantes de la cocción de la madera por el método al sulfato, pero su concentración es bastante menor. Partiendo de las lejías negras de alto contenido en sólidos disueltos, puede llegarse, pues, por dilución, a las aguas residuales objeto de los diferentes ensayos realizados.

Las lejías negras de partida se obtuvieron por cocción de virutas de madera con disolución de NaOH y Na₂S en un reactor a presión, de forma cilíndrica, con fondos embutidos, embridado y con capacidad -- aproximada para 2 litros, construido de acero inoxidable 18/8 (chapa de 3 mm. de espesor). El reactor lleva acoplado un manómetro de acero inoxidable para medida de la presión y una válvula, que puede abrirse en casos de emergencia, para evitar accidentes. Para medida de la temperatura dispone de una vaina en la que puede alojarse un termómetro y, para reducir las pérdidas de calor, se revistió la pared exterior del reactor con cinta de amianto.

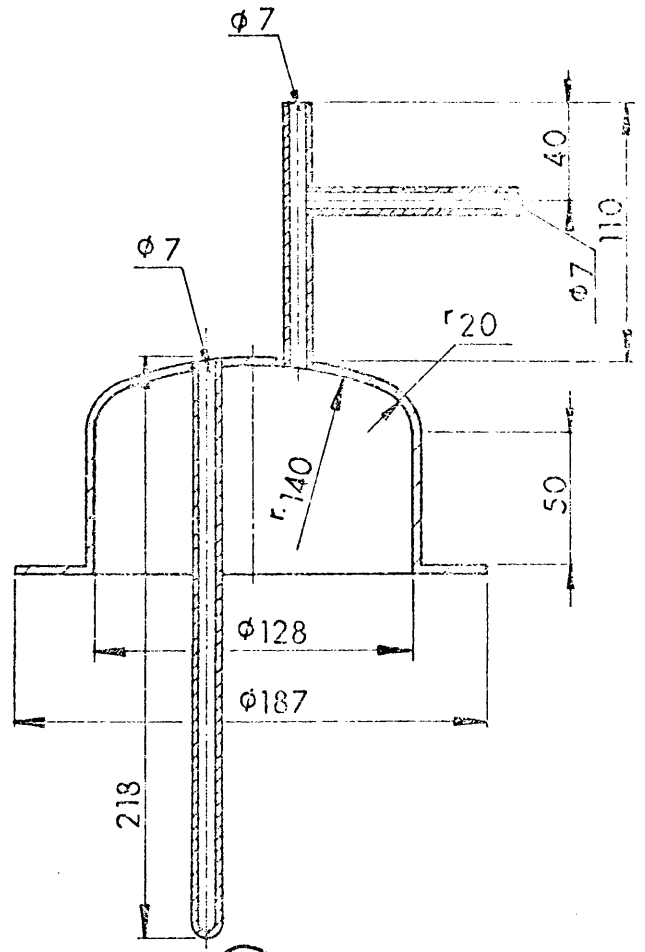
En la figura 5. 1. se detallan las medidas del reactor.



3 Ac. F-112 (cincado)



2 Ac. Inox. 18/8
Chapa de 3 mm.



1 Ac. Inox. 18/8
Chapa de 3 mm.

ESC. 1:3
Cotas en mm.

FIG. 5.1. - Reactor de oxidación

A continuación se indican las condiciones de cocción empleadas (iguales en todos los casos) y que pueden considerarse muy próximas a las utilizadas por una fábrica que obtenga pasta de buena calidad por el método al sulfato.

TABLA 5. 1. - Condiciones de cocción empleadas

Lejía de cocción	Disolución acuosa de NaOH (66 g/l) y Na ₂ S (22 g/l)
Alcali Activo (*) (g/l)	68,6
Sulfidez (**) (%)	25,5
Hidromódulo (***)	5/1
Temperatura (°C)	160 - 170
Presión (Kg/cm ²)	7 - 7,5
Tiempo de cocción	3 h (30 minutos de subida y 2 h 30 minutos de reposo)

Las maderas empleadas corresponden a las especies: Fagus sylvática (frondosa) y Pinus sylvestris (conífera).

La madera se pesó siempre seca al aire, tomándose un valor del 10% para la humedad de equilibrio.

(*) Alcali Activo = $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$, ambos como Na_2O (g/l)

(**) Sulfidez = $\frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}} \cdot 100$; Na_2S y NaOH como Na_2O

(***) Hidromódulo = $\frac{\text{Peso de lejía cocción}}{\text{Peso de madera seca}}$

Terminada la cocción, se separa la pasta de la lejía negra, por filtración a vacío, y se diluye esta última con agua, hasta conseguir una lejía con un contenido en sólidos disueltos dentro del intervalo deseado (2.000 - 4.000 ppm).

Cada una de las aguas objeto de ensayos se designan -- con una letra mayúscula y un número romano, indicando la primera si la lejía procede del tratamiento de madera de una especie frondosa o de conífera y el segundo, el orden cronológico que ocupa la lejía en cuestión. Así, el agua F-I es la primera de las obtenidas a partir de maderas de frondosa, en tanto que la C-I es la primera de las que se obtuvieron al tratar madera de conífera. En total se prepararon en el laboratorio cuatro aguas del tipo F (F-I a F-IV) y cinco de la serie C (C-I a C-V); en la tabla 5.2. puede verse un análisis típico de las aguas empleadas, que corresponde a las F-IV y C-IV

TABLA 5.2. - Características principales de algunas de las aguas ensayadas

Propiedad	Agua F-IV	Agua C-IV
pH	11,90	11,90
Solutos totales (ppm)	2.960	3.160
Solutos volátiles (ppm)	1.760	1.880
Solutos fijos (ppm)	1.200	1.280
D. Q. O. (ppm)	2.360	2.833
D. B. O. (ppm)	596	592
Color (ppm Pt ⁺⁴)	8.650	3.550

A fin de confirmar los resultados obtenidos con las aguas preparadas en el laboratorio, se realizaron los mismos ensayos con dos aguas preparadas a partir de lejías negras suministradas por la Sección de Celulosas del I. N. I. A. (próxima a los laboratorios de la Cátedra), inmediatamente de ser obtenidas.

La madera empleada, así como las condiciones de cocción en que fueron obtenidas estas dos últimas lejías, se detallan a continuación:

Condiciones de cocción	Primera cocción	Segunda cocción
Especie maderable empleada	Eucalyptus rostrata	Eucalyptus dalrympleana
Alcali activo (g/l)	45	40
Sulfidez (%)	25	25
Hidromódulo	4/1	4/1
Temperatura máx (°C)	170	170
Presión máx. (Kg/cm ²)	7,5	7,5
Tiempo de cocción	1 h 30 min (1 h de subida y 30 min reposo)	1h 20 min (1 h de subida y 20 min reposo)

Por dilución de las respectivas lejías negras suministradas, se prepararon las aguas F-V y F-VI (la madera corresponde a especies frondosas en ambos casos), que unidas a las 9 aguas preparadas a partir de lejías negras obtenidas en el laboratorio, hacen un total de 11 aguas ensayadas.

5.2. - PLAN DE TRABAJO

El método de tratamiento propuesto consiste, como ya se ha indicado, en la adición de H_2SO_4 a las aguas a tratar, a fin de provocar la coagulación y floculación del coloide lignínico disuelto en las mismas.

Posterior a este paso, cuando el grado de depuración alcanzado sea inferior al necesario, pueden someterse las aguas resultantes del tratamiento ácido a un proceso de adsorción que reduzca sus niveles de contaminación. El tratamiento puede completarse con la aireación de las aguas para eliminar la materia biodegradable -- presente en las mismas.

La primera etapa, tratamiento con H_2SO_4 , constituye la parte fundamental del presente trabajo. Su eficacia se ha evaluado a partir de la variación experimentada por las propiedades contaminantes más importantes de las aguas, en función de la dosis de ácido añadida.

Como primer paso se han determinado, pues, los valores de aquellas propiedades, en función del pH alcanzado en el tratamiento.

En un segundo paso se ha estudiado el consumo de ácido necesario para alcanzar un determinado valor del pH en las aguas ensayadas.

Como tercer paso, en el estudio de esta primera etapa de tratamiento, se ha investigado la influencia que tienen el contenido en solutos de naturaleza lignínica y el tiempo que las aguas residuales permanecen almacenadas antes de recibir tratamiento, en el valor más alto de pH al que se observa aparición franca e inmediata de precipitado.

Finalmente, se ha estudiado la separación del precipitado formado tras la adición del ácido.

- En el estudio del proceso de adsorción, se ha determinado la eficacia de 4 adsorbentes, tres carbones activos de diferentes calidades y una tierra bentonítica (tierra de Tolsa).

La eficacia de los citados adsorbentes se determinó a partir de la disminución experimentada por las propiedades contaminantes presentes en las aguas, después del tratamiento ácido, en función de la dosis de adsorbente empleada. La investigación incluye además:

- Determinación del pH óptimo para la adsorción, en cada caso.
- Tiempo de contacto necesario.
- Variación de la eficacia de los adsorbentes ensayados con la superficie específica de los mismos.

El paso final de aireación, por tratarse de un proceso bien conocido, se ha investigado sólo en lo que más interesa al caso particular de que se trata. Se ha estudiado la marcha de la degradación biológica natural, por vía aerobia, de las aguas residuales objeto del trabajo, antes y después de tratarlas con ácido sulfúrico.

5.3. - PROPIEDADES DETERMINADAS EN LAS AGUAS ENSAYADAS:

La eficacia del método de tratamiento propuesto se ha evaluado, como ya quedó expuesto, determinando los valores de las propiedades contaminantes más importantes de las aguas objeto de ensayo, antes y después del tratamiento a que fueron sometidas.

Las propiedades tomadas como índices de contaminación fueron:

- Sólidos disueltos.
- Demanda química de oxígeno (D. Q. O.).
- Demanda biológica de oxígeno (D. B. O.).
- Color.
- Capacidad espumante (C. E.).
- Estabilidad de la espuma (E. E.).

Naturalmente, ha de tenerse en cuenta también el valor del pH, que ha de ajustarse entre 6 y 9 antes del vertido. A este respecto debe considerarse que las aguas objeto de nuestro trabajo no representan sino aproximadamente un 10% del caudal residual total de una fábrica de pasta al sulfato y que, después de tratadas por el método ácido propuesto, han de mezclarse con el resto de las aguas residuales de la fábrica, para recibir un tratamiento conjunto de aeración, si es necesario, o para ser vertidas sin más. Parte de las otras aguas residuales son alcalinas, lo que contribuiría a neutralizar la acidez de las aguas tratadas con H_2SO_4 .

No se han tomado en consideración los sólidos en suspensión, ya que su eliminación no plantea problema alguno, pudiendo lograrse durante la etapa de separación del precipitado formado tras la adición de ácido. En los ensayos realizados se ha partido siempre de aguas libres de materia en suspensión.

5.3.1. - Descripción de las propiedades contaminantes medidas:

5.3.1.1. - Los sólidos disueltos:

La naturaleza de los sólidos disueltos en las aguas ensayadas se vio con detalle en el apartado correspondiente a la composición química de las lejías negras.

Se han dividido en volátiles y fijos, según que desaparecieran o no por calcinación a 600 °C en horno con circulación de aire.

Aunque no sea rigurosamente cierto, por las razones que más tarde se expondrán, se han considerado los primeros como de naturaleza orgánica y como inorgánicos los segundos.

5.3.1.2. - La demanda química de oxígeno (D. Q. O.):

Esta propiedad mide el contenido total del agua en sustancias oxidables. Para su determinación se utiliza un oxidante químico enérgico y la cantidad consumida del mismo se expresa como oxígeno equivalente.

La D. Q. O. suele tomarse como medida de la cantidad de materia orgánica total presente en el agua, lo que no es rigurosamente cierto, ya que algunos iones inorgánicos (cloruro, bromuro, sulfito, etc.) son también oxidables mediante los reactivos empleados. En el presente trabajo pueden identificarse con gran exactitud la D. Q. O. de las aguas ensayadas y su contenido en materia orgánica. En efecto, de los iones inorgánicos reductores presentes en las aguas residuales en cuestión, el sulfuro desaparece al acidular (la oxidación se lleva a cabo en medio ácido), el cloruro se acompleja añadiendo sulfato mercúrico a las muestras a analizar, y la presencia de sulfito, tiosulfato y polisulfuro es cuantitativamente muy poco importante.

De las sustancias oxidables por vía química no todas son susceptibles de ser degradadas por los microorganismos aerobios. Concretamente, en las aguas ensayadas en el presente trabajo, sólo una pequeña fracción de la materia oxidable total es biodegradable ; el resto no afectará,

por tanto, a la concentración de oxígeno disuelto en el medio acuático receptor, pero hará más difícil el proceso de autodepuración del mismo, al no sufrir degradación biológica, con lo que sus características contaminantes adquieren un carácter persistente. En el caso que nos ocupa, la materia orgánica no biodegradable (fundamentalmente de naturaleza lignínica) comunica color al agua y provoca la formación de espumas muy estables.

5.3.1.3. - La demanda biológica de oxígeno (D. B. O.):

Gran parte de las sustancias orgánicas (también algunas inorgánicas, como los nitritos y sulfitos) son oxidables por vía biológica aerobia. En este proceso, los microorganismos encargados de llevarlo a cabo, consumen oxígeno del medio en que se desenvuelven.

Esta cantidad de oxígeno que los microorganismos aerobios necesitan consumir para oxidar la materia biodegradable es lo que se denomina demanda biológica de oxígeno.

En el proceso de oxidación biológica aerobia generalmente - pueden distinguirse dos etapas. En la primera de ellas la materia oxidada es fundamentalmente aquella que contiene carbono e hidrógeno como elementos reductores (producción de CO_2 y H_2O); la relación entre la D. B. O. ejercida por unidad de tiempo y la que aún queda por ejercer puede considerarse constante en esta etapa en la mayor parte de los casos (76) (77); la formulación de este primer paso responde, pues, a la ecuación:

$$\frac{dX}{dt} = K (Y - X)$$

donde X es la D. B. O. ejercida en un tiempo t, Y el valor inicial de la D. B. O. y K la constante de velocidad de la reacción.

Transcurrido un tiempo de 5 a 7 días comienza a ser apreciable la oxidación de la materia nitrogenada, sumándose al proceso anterior de degradación de la materia carbonada, que suele extenderse hasta el 100 día, a partir del cual la D. B. O. ejercida por unidad de tiempo se hace muy pequeña con relación a la total (78).

Las aguas ensayadas en el presente trabajo carecen de sustancias nitrogenadas, por lo que no hay que considerar la etapa de nitrificación en las mismas.

Cuando el medio receptor de un vertido contaminante es un sistema acuático, el consumo de oxígeno adquiere particular importancia, dada la baja solubilidad del elemento en cuestión en el agua (Véase Tabla 5.4).

TABLA 5.4. - Solubilidad del oxígeno en agua

T (°C)	Solubilidad (ppm)(*)
0	14,7
5	12,8
10	11,3
15	10,0
20	9,0
25	8,2
30	7,4

Si la D.B.O. del vertido es elevada, la velocidad de consumo de oxígeno superará a la de reposición del mismo. En efecto, la abundancia de alimento provocará un aumento de la población bacteriana encargada de llevar a cabo la degradación biológica aerobia, con lo que el consumo de oxígeno aumentará grandemente, sin que la aireación natural de las aguas, unida a la función clorofílica de las plantas acuáticas, puedan compensar tal situación. Puede, así, llegarse a valores de la concentración de oxígeno disuelto en el agua que hagan difícil o imposible la vida de algunas especies presentes en la misma e, incluso, a condiciones favorables para las descomposiciones anaerobias, cuyo estadio final es la producción de metano, sulfhídrico etc. en contraposición con el CO_2 , H_2O , nitratos, etc. resultantes de los procesos de degradación biológica por vía aerobia.

(*) Valor de equilibrio cuando el agua, exenta de cloruros, está en contacto con aire con un 20,9% de O_2 en volumen, a una presión de 760 mm de Hg (76).

5.3.1.4. – El Color:

Aparte del efecto antiestético que produce, la presencia de esta propiedad en el agua indica la existencia en la misma de materia orgánica o sales de cationes coloreados. Suele medirse por comparación de la coloración del agua a analizar con la correspondiente a alguna disolución tomada como patrón. La comparación puede hacerse de visum o por espectrofotometría y el color se expresa en unidades de concentración de alguno de los elementos contenido en la disolución patrón elegida.

En el presente trabajo, las coloraciones de las aguas ensayadas se han determinado por comparación con las de la gama de disoluciones de la escala patrón de Pt-Co. La comparación se realizó por medida de las absorbancias a la longitud de onda adecuada, empleando agua destilada como blanco; como unidad de color se ha tomado 1 ppm de Pt^{+4} de la disolución estándar.

Además de los perjuicios que las sustancias causantes del color, como tales, pueden suponer para la calidad del agua, el color dificulta la entrada de luz en la misma, con lo que las plantas acuáticas verán disminuida su función clorofílica y, consecuentemente, la producción de O_2 por esta circunstancia será menor.

5.3.1.5. – La capacidad espumante:

La espuma puede definirse como un sistema coloidal que consiste en una dispersión de un gas en un líquido, en una proporción tal que su densidad se aproxima más a la del gas que a la del líquido.

Generalmente, al agitar un líquido puro o al hacer pasar un gas a su través, no se forman espumas en el mismo, pero al añadir una sustancia tensoactiva, ésta se acumula preferentemente en la superficie provocando una disminución de la tensión superficial que facilita la formación de dispersiones gas-líquido más o menos estables.

Deben distinguirse dos aspectos en relación con la espuma:

Por una parte, la cantidad de la misma que aparece en un espacio de tiempo durante el cual se provoca su formación, en unas condiciones determinadas; es lo que en el presente trabajo se ha designado como capacidad espumante de una disolución. El segundo aspecto hace relación al carácter más o menos persistente de la espuma y se estudiará en el apartado siguiente como estabilidad de la espuma formada.

Para la medida de la capacidad espumante debe provocarse la formación de espuma, lo cual puede lograrse por agitación mecánica o haciendo pasar un gas en unas condiciones dadas a través de la disolución-objeto de ensayo.

Un vertido con alta capacidad espumante provocará, con el movimiento y agitación de las aguas receptoras, la formación de espumas que, además de constituir para la vista un indicio alarmante de contaminación, dificultan la entrada de luz y de aire en el agua, lo que va en detrimento de la concentración de oxígeno en la misma. Piénsese, además, que las sustancias responsables de la formación de espumas pueden afectar de por sí a la calidad del agua en cuanto a D. Q. O., D. B. O., etc. se refiere.

5.3.1.6. - La estabilidad de la espuma:

Las espumas son sistemas termodinámicamente inestables; la energía superficial almacenada en la interfase tiende a liberarse, coalesciendo las burbujas y separándose la fase líquida. No obstante, hay espumas que poseen una persistencia considerable.

La estabilidad de la espuma puede medirse comparando la consistencia que presenta inmediatamente después de formada y transcurrido un tiempo determinado. Para esto, hay métodos que van desde el empleo de un pequeño disco metálico, cuya velocidad de caída a través de la espuma se determina, hasta la medida de la densidad y viscosidad de la espuma en cuestión (79).

Otro procedimiento de medir la estabilidad de la espuma es el empleado en el presente trabajo, consistente en contar el tiempo que tarda en desaparecer la espuma formada. Entre los factores que influyen en la estabilidad de las espumas pueden citarse: la temperatura, el pH y la viscosidad del líquido, aparte de la concentración en que se encuentren las sustancias tensoactivas presentes en la disolución y la presencia o no de sólidos en suspensión; estos últimos, cuando se trata de partículas finas, estabilizan la espuma al intercalarse entre las burbujas (30).

En cuanto a los tres primeros factores citados, la temperatura elevada tiende a reducir la estabilidad de la espuma (no así la capacidad espumante) al disminuir la viscosidad del líquido y aumentar la presión del gas dentro de las burbujas, la viscosidad del líquido que rodea a las burbujas hace más estable a la espuma cuanto mayor es su valor (dentro de ciertos límites) y, en sistemas coloidales, como las aguas ensayadas en el presente trabajo, parece formarse una espuma mayor en cantidad y más estable cuando el pH es alcalino.

La tensión superficial, de gran importancia en la formación de espumas, no explica, sin embargo, su mayor o menor estabilidad.

Naturalmente, los perjuicios ocasionados por la espuma en un medio acuático, serán tanto más acusados cuanto mayor sea la estabilidad de la misma.

5.3.2. - Número de determinaciones realizadas

La necesidad de determinar las propiedades descritas, para un gran número de muestras (*) de cada una de las aguas ensayadas, con las que, además, se llevaron a cabo otras pruebas, como análisis de lignina, variación del pH de coagulación, dosis de reactivo, velocidad de sedimentación y cinética de biodegradación, no permite repetir cada ensayo un gran número de veces, ya que esto supondría un elevado tiempo de almacenamiento, que la inestabilidad de las aguas en cuestión hace poco aconsejable, a pesar de las condiciones de conservación descritas al comienzo del apartado 5.1.

(*) Variando el pH final de tratamiento en el caso de los ensayos de coagulación, la dosis de adsorbente, tiempo de contacto y pH, para la adsorción.

En principio, cada ensayo se ha repetido dos veces, procediendo a una tercera determinación sólo en el caso de que alguno de los primeros valores difiera de la media de ambos en un porcentaje superior al 2% para los sólidos disueltos, precipitado y análisis de lignina, 5% para la D. Q. O. , el color y la estabilidad de la espuma y 10% para la D. B. O. y la capacidad espumante; tal circunstancia se dio en pocas ocasiones, obteniéndose, en general, márgenes de error bastante inferiores a los indicados.

A fin de no complicar excesivamente las tablas expuestas en el presente trabajo, éstas recogerán únicamente los valores medios, sin la desviación típica, pero con la seguridad de que cada uno de los citados valores no difiere de ninguno de los obtenidos en los ensayos realizados para su determinación, en un porcentaje superior al indicado para la característica medida.

Por otra parte, excepto en el caso de la capacidad espumante, los resultados se han redondeado, ya que no tendría mucho sentido presentarlos con cifras decimales.

5. 4. - METODOS EMPLEADOS PARA LA EVALUACION DE LAS PRO - PIEDADES CONTAMINANTES:

5. 4. 1. - Determinación del contenido en sólidos disueltos:

Los sólidos totales en disolución se han obtenido pesando el residuo resultante de evaporar a sequedad un volumen de 10 cm³ de agua residual. Para ello, se pesa un crisol de procelana después de secarlo en estufa a 105°C, y se depositan en él 10 cm³ del agua a analizar; el conjunto se introduce en la estufa a 105°C hasta pesada constante, momento en el que la diferencia de peso con respecto al del crisol vacío, proporciona el contenido del agua en solutos totales, que se expresa en partes por millón (ppm).

El residuo de la determinación gravimétrica anterior se calcina en horno con circulación de aire a 500°C de temperatura, - hasta pesada constante. La diferencia entre los solutos totales y los volátiles proporciona la concentración de solutos fijos.

Todas las pesadas han de realizarse después de enfriadas las muestras, para lo cual se colocan en un desecador con cloruro cálcico que evita la absorción de humedad por las mismas.

Como las aguas llevan materias minerales parcialmente volátiles, la pérdida por calcinación antes indicada, no es rigurosamente identificable con la correspondiente a la combustión de la materia orgánica. El NaOH, por calcinación a temperatura moderada - en presencia de materia orgánica, pasa a Na_2CO_3 con una ganancia de un 32,5% y el Na_2S gana un 3% al pasar a carbonato; por su parte, el Na_2CO_3 , a la temperatura del horno, sufre una pequeña pérdida de CO_2 . Sin embargo, la finalidad de este trabajo no justifica entrar en mayores precisiones, por lo que se han tomado los solutos volátiles como materia orgánica y los fijos como inorgánica.

En las aguas resultantes del tratamiento con H_2SO_4 no puede emplearse el método antes descrito para la determinación de los sólidos disueltos, ya que a 105°C queda sin evaporar el ácido, que, además, al concentrarse, carboniza la materia orgánica.

Para obviar este inconveniente, se recurrió a pesar el precipitado obtenido al acidular, determinando después, por calcinación a 600°C, qué fracción del mismo es de naturaleza orgánica y cual inorgánica. El contenido en materia orgánica del agua inicial menos la fracción orgánica del precipitado proporciona la concentración de solutos orgánicos que queda en el agua después del tratamiento. En el caso - de la material mineral no vale esto, debido al peso del anión del ácido empleado en la precipitación. De cualquier modo, para los efectos del presente trabajo, lo que interesa es seguir la evolución de la materia orgánica.

ca del agua a lo largo del tratamiento, ya que ella es la principal responsable de sus características contaminantes y, además, la fracción afectada por el método de depuración propuesto es fundamentalmente de naturaleza orgánica (*) (la pequeña fracción inorgánica del precipitado bien pudiera deberse a adsorción por parte del coloide lignínico al flocular).

A la hora de pesar el precipitado obtenido surge de nuevo la dificultad debida al empleo de H_2SO_4 como coagulante, ya que al filtrar las aguas para recoger el precipitado, el filtro de papel queda empapado y al secarlo en la estufa a $105^{\circ}C$ se carboniza parcialmente, por efecto del sulfúrico, sobre todo cuando el pH alcanzado en el tratamiento es bajo. El empleo de placas filtrantes de vidrio poroso se desechó porque a su través se escapaba parte del coloide lignínico precipitado; las características del mismo hicieron necesario el empleo de papeles de filtro especiales en esta operación.

Dado que lo que interesa es la cantidad de materia orgánica que precipita y ésta es la misma independientemente del ácido empleado, se decidió el empleo de HCl como coagulante sólo en lo que a ensayos de determinación de cantidad de precipitado obtenido se refiere; con esto se evita la carbonización de los papeles de filtro.

El carácter higroscópico de la lignina exige el empleo de pesa sustancias (previamente tarado), en el que se coloca el filtro con el precipitado. El pesa sustancias debe permanecer cerrado en todas las operaciones que se lleven a cabo con el precipitado fuera de la estufa.

El papel de filtro usado corresponde al número 589³ (banda azul) de la marca alemana Carl Schleicher & Schüll. Se emplearon filtros de 11 cm de diámetro cuyo peso de cenizas es de 0,07 mg/filtro.

El volumen de agua empleado en cada ensayo fue de 100 cm^3 , expresándose la cantidad de precipitado obtenido en partes por millón.

(*) El S^{-2} también se elimina como H_2S al acidular las aguas.

5. 4. 2. - Medida de la demanda química de oxígeno (D. Q. O.):

Para la medida de la cantidad de materia oxidable presente en un agua, basta tratar un volumen de ésta con una cierta cantidad, en exceso, de un oxidante químico enérgico, en las condiciones apropiadas y valorar posteriormente la cantidad de dicho oxidante no consumida, con lo que por diferencia se obtiene la gastada; paralelamente se realiza un ensayo en blanco, en las mismas condiciones que el anterior, pero utilizando agua destilada en lugar del agua a analizar. La cantidad de oxidante consumida en esta prueba en blanco ha de restarse de la anterior, a fin de obtener la que realmente corresponde a la oxidación de la materia reductora presente en el agua residual. Esta cantidad de oxidante se expresa en miligramos de oxígeno equivalente y se refiere a 1 litro de agua, con lo que se obtiene la D. Q. O. de la misma en partes por millón.

Tras un estudio comparativo de algunos de los métodos de medida de la D. Q. O., en su aplicación al tipo de aguas objeto del presente trabajo (véase Apéndice), se eligió como más apropiado el que utiliza como oxidante $K_2Cr_2O_7$, en medio ácido y en condiciones de reflujo.

Se empleó Ag_2SO_4 como catalizador de oxidación y $HgSO_4$ para acomplejar el Cl^- que pudieran contener las muestras analizadas.

La descripción del método, así como las condiciones de operación elegidas como más idóneas, pueden consultarse en el Apéndice.

5. 4. 3. - Medida de la demanda biológica de oxígeno (D. B. O.):

Aunque no ha sido el procedimiento seguido en el presente trabajo, la D. B. O. de una muestra líquida puede determinarse a partir de la variación que experimenta la concentración de oxígeno disuelto en ella en un tiempo determinado. Suele medirse la D. B. O. a cinco días - (D. B. O. ₅), pero también puede tomarse un tiempo mayor, hasta que no se observe consumo alguno de oxígeno o éste sea despreciable, en cuyo

caso, el valor encontrado para la D. B. O. es el que corresponde al total de materia biodegradable presente en el líquido.

En la preparación de las muestras ha de añadirse un volumen apropiado de aguas portadoras de microorganismos (cuya D. B. O. debe determinarse en ensayo aparte), así como algunas sales minerales ($MgSO_4$, $CaCl_2$, $FeCl_3$, fosfatos de sodio y potasio) que aportan los elementos nutrientes necesarios además de actuar como tampones. El pH ha de mantenerse próximo a la neutralidad, para lo cual es muy útil la disolución de fosfatos antes citada, cuyo pH es de 7,2.

Las muestras deben permanecer tapadas, en la oscuridad y a una temperatura adecuada (suele tomarse $20^{\circ}C$) durante el tiempo que dure el experimento (5 días o superior), transcurrido el cual, se determina la concentración de oxígeno disuelto y, por comparación con la inicial, la cantidad de O_2 consumida. Esta cantidad se expresa en miligramos y se refiere a 1 litro del agua residual que se analiza, obteniéndose, así, su D. B. O. en partes por millón.

La medida de la concentración de oxígeno disuelto puede llevarse a cabo mediante aparatos medidores que disponen de electrodos destinados a tal efecto, o utilizando el método de Winkler (81); en el primer caso no se estropea la muestra, mientras que en el segundo sí, por lo que han de prepararse al menos dos iguales para determinar la concentración de O_2 antes y después del ensayo. En cualquier caso, los electrodos empleados para la determinación de oxígeno disuelto han de calibrarse mediante el método de Winkler.

Se basa dicho método en la oxidación del hidróxido manganeso en una disolución fuertemente alcalina; al acidular en presencia de un yoduro, el hidróxido mangánico se disuelve, liberando yodo en cantidad equivalente al oxígeno inicialmente presente en la muestra. El yodo se valora con disolución de tiosulfato sódico, empleando como indicador una solución de almidón.

La medida de la D.B.O. a partir de la variación de la concentración de oxígeno disuelto presenta tres inconvenientes fundamentales: En primer lugar, la concentración de O_2 en la disolución no debe alcanzar nunca el valor cero y conviene, además, mantenerla por encima de 2 ppm, ya que en caso contrario, el proceso de degradación biológica se detiene, lo que impedirá conocer el valor de la D.B.O. Como la solubilidad del oxígeno en el agua es baja (9 ppm a $20^{\circ}C$), la cantidad de O_2 que puede ser consumido es muy pequeña, lo que impone el empleo de grandes diluciones, tanto más cuanto mayor sea la D.B.O. del agua a analizar.

Por otra parte, la manipulación de las muestras debe realizarse con sumo cuidado, a fin de impedir la más mínima aireación al realizar la medida (piénsese que por pequeña que fuese dicha aireación, la dilución empleada puede hacer que el error en el valor de la D.B.O. en partes por millón sea importante).

Finalmente, como ya se indicó, hay que añadir a las muestras un cierto volumen de aguas portadoras de microorganismos capaces de llevar a cabo la oxidación biológica. La propia D.B.O. de estas aguas hace que el volumen que de las mismas pueda ser empleado sea muy reducido, por las mismas razones que imponían grados de dilución elevados para las aguas a analizar.

Un método más rápido y que no presenta los anteriores inconvenientes es el propuesto por Hisey y Busch (82), consistente en someter la muestra a analizar a la acción de microorganismos especialmente adaptados, manteniendo el conjunto en constante aireación. Determinando su D.Q.O. en el momento inicial y al cabo de un tiempo a partir del cual ésta ya no sufre variación alguna, se obtiene, por diferencia y tras efectuar las correcciones debidas a la D.Q.O. del cultivo bacteriano, la D.B.O. de la muestra objeto del análisis. El tiempo necesario para que los microorganismos en cuestión lleven a cabo la oxidación de

la materia biodegradable en las condiciones de trabajo empleadas, es de 6 a 8 horas en la inmensa mayoría de los casos y la precisión del método es de un 90-95%, siendo el principal factor limitante, en este sentido, la exactitud del método empleado en la determinación de la D. Q. O.

A pesar de la rapidez del método anterior, tampoco ha sido empleado aquí, dado que uno de los objetivos del presente trabajo, en este sentido, ha sido el estudio de la marcha del proceso de biodegradación natural de las aguas ensayadas y, para ello, es necesario disponer de valores de la D. B. O. frente al tiempo, en condiciones que reproduzcan, lo más aproximadamente posible, las que se dan en la naturaleza.

El procedimiento empleado en el presente trabajo para la medida de la D. B. O. ha sido el método manométrico (83).

Consiste el método en cuestión en mantener la muestra convenientemente agitada en contacto con un volumen de aire suficiente, en el interior de un frasco que comunica con una de las ramas de un manómetro de mercurio que puede permanecer abierto o cerrado por la otra. La temperatura y el pH durante la incubación deben mantenerse en los valores ya indicados, es decir: próxima a 20°C (valor más corriente --mente usado) la primera y prácticamente neutro el segundo.

El consumo de oxígeno que acompaña al proceso de oxidación biológica, provoca una disminución de la concentración del mismo en el líquido, que tiende a recuperar el valor de equilibrio absorbiendo oxígeno del volumen de aire con el que está en contacto; esto provoca una depresión en la zona situada entre la superficie del líquido y el mercurio del manómetro, lo que hace que éste ascienda por la rama que comunica con esta zona, pudiéndose leer la D. B. O. en una escala construida al efecto. El CO₂ desprendido, que supondría una presión aditiva, se absorbe en una cápsula que contiene KOH.

El aparato empleado es una modificación de los de Warburg y Sierp y corresponde al modelo 2. 173 de la casa HACH (Catálogo nº 2173 Hach Chemical Company).

Consta de cinco agitadores magnéticos accionados, por un motor eléctrico, en cada uno de los cuales se coloca un frasco topacio-oscuro para muestras, con tapón roscado y que puede llenarse con un volumen máximo de líquido de 428 cm^3 , unido mediante un tubo de policloruro de vinilo a otro de vidrio, acodado que comunica con un pequeño recipiente cilíndrico de plástico, cerrado a rosca en su parte superior mediante un pequeño tapón. En este recipiente, que constituye el cuerpo del manómetro, se colocan 2 cm^3 de mercurio y se añaden encima de 10 a 20 gotas de agua para asegurar durante el experimento una presión de vapor adecuada en el espacio que queda por encima del mercurio.

Paralela a la rama del manómetro que comunica con el frasco donde se coloca la muestra, se sitúa una escala calibrada en ppm, cuyo cero puede ajustarse al comienzo del experimento aflojando dos tornillos que la mantienen fija y variando su posición; la escala alcanza hasta 350 ppm.

En la figura 5.2. puede verse un esquema muy simplificado del dispositivo experimental descrito (excluyendo sistema de agitación).

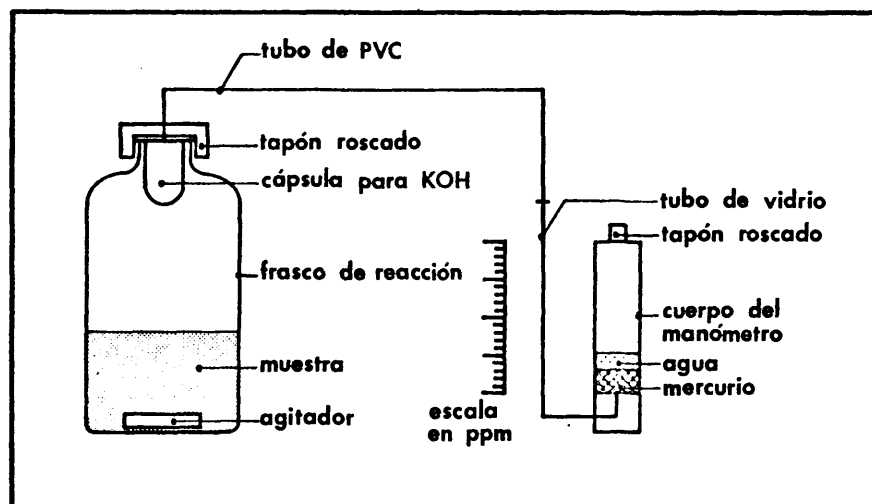


FIG. 5.2. - Esquema del dispositivo empleado para la medida de la D. B. O.

Para la preparación de las muestras se sigue el procedimiento descrito a continuación:

Se prepara un volumen suficiente de agua a analizar, diluida o no (según su D. B. O.) con agua destilada; en todos los experimentos realizados en este trabajo se empleó una dilución 1/3 (dos partes de agua destilada por cada parte de agua a analizar). El conjunto se lleva a un pH próximo a la neutralidad y se añade un volumen de aguas portadoras de microorganismos igual al 10% del total (*). En el presente trabajo, estas aguas fueron tomadas del río Manzanares a su paso por el Puente de los Franceses, de cuyas orillas se extrajeron también fangos, cuyos lavados con agua destilada se incorporaron a las aguas tomadas del cauce para obtener, tras 24 horas de sedimentación, el agua portadora de microorganismos empleada en los ensayos. Se observó que la población bacteriana de las citadas aguas era bastante heterogénea, destacando la presencia masiva de Aerogenes aerobacter.

El siguiente paso es tamponar la muestra, e incorporar los elementos nutrientes necesarios para los microorganismos presentes, para lo cual se añaden por cada litro de aquélla, 1 cm³ de las siguientes disoluciones (81):

- Solución amortiguadora de fosfatos: 8,5 g de KH_2PO_4 + 21,75 g de K_2HPO_4 + 33,4 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 1,7 g de NH_4Cl en un litro de agua destilada. El pH de esta disolución debe ser 7,2.

- Solución de sulfato magnésico: 22,5g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua destilada.

- Solución de cloruro cálcico: 27,5g de CaCl_2 anhidro en un litro de agua destilada.

(*) Se estableció esta concentración después de unas determinaciones previas efectuadas con solución de glucosa.

- Solución de cloruro férrico: 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua destilada.

El conjunto se agita al aire durante 5 ó 10 minutos para -- que la concentración de oxígeno sea la de equilibrio y se trasvasan -- 157 cm^3 a uno de los frascos de reacción. El motivo de emplear este - volumen de muestra, es que con ésto no es necesario utilizar factor de corrección alguno ni diluir excesivamente el agua original para situar el valor de la medida dentro del intervalo adecuado.

En el interior del frasco se coloca una pequeña barra magnetica ,revestida de una fina película de teflón, que mantendrá el líquido agitado a unas 150 r.p.m., al conectar el equipo de agitación.

A fín de absorber el CO_2 desprendido en el proceso biológico, se coloca en el cuello del frasco una cápsula de goma con dos orificios laterales, en la que se añaden 2 gotas de disolución de KOH al 45%.

El frasco se conecta al conjunto tapón roscado-tubo de policlорuro de vinilo-manómetro de mercurio y se coloca sobre uno de los cinco agitadores magnéticos accionados por el motor del aparato.

De la misma forma se preparan las restantes muestras, hasta un total de cinco que pueden ser analizadas a la vez (una de ellas al menos, debe corresponder a las aguas empleadas como aporte de --- microorganismos, cuya D. B. O. es necesario conocer).

El aparato se conecta a la red y se deja transcurrir un - tiempo de unos 30 minutos, después del cual se ajustan las escalas a - cero y el conjunto se coloca en un recinto oscuro a 20°C de temperatura, anotándose los valores de la D. B. O. frente al tiempo, con los cuales puede trazarse la curva indicativa de la marcha del proceso de oxidación biológica. Parece conveniente el empleo de intervalos de tiempo de 24 horas (77).

Como cámara de incubación se ha utilizado un refrigerador, manteniendo la temperatura en su interior a 20°C, mediante el empleo del aparato INCUTROL/2, modelo 2. 597 de la casa HACH (Catálogo nº 2. 597 Hach Chemical Company). Este aparato combina las acciones de un calentador y un sensor de temperatura; cuando ésta rebasa la marcada, entra en funcionamiento el refrigerador, hasta que el valor de la temperatura es otra vez inferior al seleccionado, momento en que actúa de nuevo el calentador del INCUTROL/2 y vuelve a repetirse el proceso manteniéndose siempre en el interior del refrigerador la temperatura deseada, con una oscilación máxima de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. La conexión del conjunto resulta bastante sencilla debiéndose conectar el INCUTROL/2 a la red y tanto el refrigerador como el sistema de agitación del aparato de medida de la D. B. O., al INCUTROL/2. El sistema Incutrol/2-Refrigerador debe conectarse con tiempo suficiente para que al colocar las muestras en la cámara de incubación, la temperatura de ésta tenga el valor deseado (20°C en este caso).

Aunque, como ya se indicó, las aguas ensayadas en el presente trabajo no contienen compuestos nitrogenados, las empleadas como aguas portadores de microorganismos pueden incorporar alguno; en evitación, pues, de posibles reacciones de nitrificación, se utilizó en todos los experimentos el inhibidor de la casa HACH Fórmula-2. 533 - (Catálogo nº 2. 533-35 Hach Chemical Company), del que basta añadir una cantidad aproximada de 80 mg en cada frasco de muestra.

Para obtener la D. B. O. del agua original es necesario corregir el valor leído en la escala del aparato, debido a la dilución empleada y a la D. B. O. del agua utilizada como aporte de microorganismos.

Sea X el valor, leído en la escala, de la D. B. O. de una de las muestras preparadas e Y el correspondiente al agua portadora de microorganismos. Teniendo en cuenta que para determinar la D. B. O. de esta última no se utilizó dilución alguna, en tanto que las muestras

preparadas contenían en todos los casos un 10% de la misma en volumen, correspondiendo 1/3 del 90% restante al agua original a analizar y 2/3 a agua destilada (se desprecia el pequeño volumen añadido de soluciones amortiguadoras y nutrientes), la D. B. O. del agua original será:

$$D. B. O. = 3 \cdot (X - 0,10 \cdot Y) / 0,90 \text{ ppm}$$

En lo que al proceso de oxidación biológica se refiere, las condiciones experimentales descritas, reproducen, dentro de las lógicas limitaciones, las que podrían presentarse en la naturaleza en un sistema acuático sujeto a una agitación moderada (en contacto con aire, naturalmente). Las interferencias que en la marcha del proceso de biodegradación de las aguas objeto del trabajo pudieran darse por efecto de un proceso paralelo de oxidación biológica de las aguas añadidas como portadoras de microorganismos, se despreciaron, dado que la D. B. O. de estas últimas resultó ser en todos los casos inferior a un 5% de la correspondiente a las primeras.

5.4.4. - Medida del color:

La determinación del color de una muestra suele llevarse a cabo por comparación con el de alguna disolución que se toma como patrón.

En el presente trabajo, y dado que las aguas ensayadas, convenientemente diluidas (*), presentan una coloración amarillenta, se ha utilizado como patrón una disolución de Pt-Co, formada por sales de ambos elementos.

La proporción de Pt^{+4} a Co^{+2} más usada suele ser de -- 0,248 g del segundo por cada 0,5 g del primero, aunque la cantidad de Co^{+2} puede variarse para ajustar los colores del patrón y de la

(*) El color de las aguas después del tratamiento ácido es amarillo, no así antes del mismo, en que presentan una coloración marrón oscura; no obstante, diluyéndolas suficientemente, adquieren una tonalidad amarillenta ciertamente comparable a la de la escala patrón de Pt-Co.

muestra (84). En el presente trabajo se ha respetado esta relación a la hora de preparar la disolución de partida.

Se obtuvo la citada disolución, disolviendo 2,49 g de cloroplatinato potásico (K_2PtCl_6) y 2 g de cloruro cobaltoso cristalizado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) en 100 cm³ de ácido clorhídrico concentrado, diluyendo con agua destilada hasta un volumen final de 1 litro. Esta disolución contiene 1 g de Pt^{+4} por litro (1.000 ppm de Pt^{+4}), por lo que se le asigna el índice de color 1.000. Las disoluciones correspondientes a los índices inferiores se preparan por diluciones sucesivas de la disolución de partida, descendiendo de 50 en 50 unidades de color (cada unidad de color es 1 ppm de Pt^{+4}) hasta la de color 50, tomándose como coloración cero la correspondiente al agua destilada.

La determinación del color de una muestra se efectúa por comparación con las diferentes disoluciones de la escala anterior; la concentración de Pt^{+4} de la solución testigo con la que se haya encontrado equivalencia, expresa el color de la muestra en ppm.

La comparación muestra-patrón puede hacerse de visum o por espectrofotometría, midiendo las absorbancias de las muestras y patrones empleados a una longitud de onda adecuada; en el presente trabajo se eligió el segundo método por su mayor exactitud.

Se utilizó un espectrofotómetro BECKMAN DU-2, empleando cubetas de vidrio óptico de 1 cm de paso de luz. Como testigo de referencia para el ajuste de la absorbancia al valor cero se tomó agua destilada en todas las determinaciones, manteniendo siempre una abertura de rendija de 0,02 mm.

Los pasos seguidos para la puesta a punto del método de medida fueron los siguientes:

1º. - Selección de la longitud de onda adecuada para las medidas de absorbancia efectuadas.

2º. - Determinación de la relación existente entre los valores de la absorbancia y el color (concentración de Pt^{+4} en ppm) en el intervalo de 0 a 1.000.

3º. - Finalmente, se comprobó, para cada uno de los tipos de aguas ensayadas, que la relación entre la absorbancia y la concentración, para un mismo agua, responde, en todos los casos, a una función lineal, en el intervalo de valores para el que se calibró el espectrofotómetro, a fin de poder asegurar que la dilución empleada no alterará el valor de la medida, después de multiplicar por el factor de dilución utilizado.

5.4.4.1. - Selección de la longitud de onda adecuada para la medida de las absorbancias;

La longitud de onda en cuestión será aquella a la cual se obtengan los mismos valores de la absorbancia para cada muestra analizada y el correspondiente patrón del mismo color que ella; sólo entonces puede asegurarse la correspondencia absorbancia-color para todas las aguas objeto de ensayo.

Para determinar la citada longitud de onda, se efectuó un barrido (determinación de la absorbancia para diferentes longitudes de onda) en la zona del espectro visible comprendida entre 390 y 500 $m\mu$, con muestras de los diferentes tipos de aguas ensayadas y las correspondientes soluciones de la escala patrón de Pt-Co con el mismo índice de color que las muestras en cuestión.

Como ya se indicó, los tipos de aguas ensayadas en el presente trabajo pertenecen a la serie F (procedentes del tratamiento de madera de la especie frondosa Fagus sylvática) y a la C (en este caso la madera es de Pinus sylvestris, conífera). Como también ha de determinarse el color de las aguas después del tratamiento ácido propuesto, aguas F' y C' respectivamente, habrá de comprobarse que la longitud de onda seleccionada sirve también para ellas.

Se prepararon, pues, las correspondientes aguas F y C, que se designan como F_A y C_A , utilizadas sólo en los ensayos de puesta a punto del método empleado para medir los colores a partir de las absorbancias. En la preparación de estas aguas se siguieron los mismos pasos que en la de todas las de las series F y C.

Las aguas resultantes del tratamiento con ácido de las dos anteriores se designan como F'_A y C'_A respectivamente.

A continuación se indican los contenidos en sólidos disueltos de las aguas F_A y C_A :

TABLA 5.5. - Contenido en solutos de las aguas F_A y C_A

Agua	Solutos totales (ppm)	Solutos orgánicos	Solutos inorgánicos
F_A	3.060	1.836	1.224
C_A	3.240	1.814	1.426

Por dilución se llevó el agua F_A a un índice de color coincidente, por apreciación visual, con el de la disolución de color 1.000 de la escala patrón de Pt-Co y el agua C_A a un valor igual para la vista al de la disolución de 500 ppm de Pt^{+4} .

Basta, pues, comparar, por una parte, los valores de las absorbancias del agua F_A y la disolución 1.000 de Pt-Co y, por otra, los del agua C_A y la disolución 500, a diferentes longitudes de onda, hasta encontrar una en la que coincidan dichos valores.

La tabla 5.6 muestra las absorbancias de las citadas aguas y disoluciones patrón en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 390 y 500 $m\mu$.

Longitud de onda, λ (m μ)	Absorbancia			
	Agua F _A i. c.(*)1. 000	Disolución 1. 000 Pt-Co	Agua C _A i. c. 500	Disolución 500 Pt-Co
390	0,970	1,140	0,415	0,552
395	0,820	0,960	0,360	0,452
400	0,705	0,774	0,315	0,373
405	0,621	0,622	0,285	0,300
410	0,547	0,470	0,255	0,227
415	0,493	0,364	0,231	0,176
420	0,440	0,288	0,210	0,138
425	0,402	0,243	0,190	0,117
430	0,373	0,232	0,170	0,111
435	0,358	0,231	0,166	0,110
440	0,329	0,235	0,152	0,111
445	0,306	0,242	0,140	0,114
450	0,287	0,246	0,132	0,115
455	0,270	0,246	0,124	0,115
460	0,253	0,242	0,114	0,114
465	0,238	0,235	0,108	0,110
470	0,223	0,227	0,100	0,105
475	0,212	0,212	0,095	0,100
480	0,200	0,200	0,089	0,092
485	0,189	0,191	0,083	0,083
490	0,178	0,180	0,078	0,075
495	0,168	0,164	0,072	0,064
500	0,160	0,149	0,069	0,056

(*) i. c.: Indice de color, determinado en este caso, como ya se indicó, por comparación visual.

La representación gráfica de los datos de la tabla, proporciona los espectros de absorción(*) de las dos disoluciones de la escala de Pt-Co empleadas, así como los correspondientes a las aguas F_A y C_A de índices de color 1.000 y 500 respectivamente, en la región del visible comprendida entre 390 y 500 $m\mu$ (figuras 5.3 a y b).

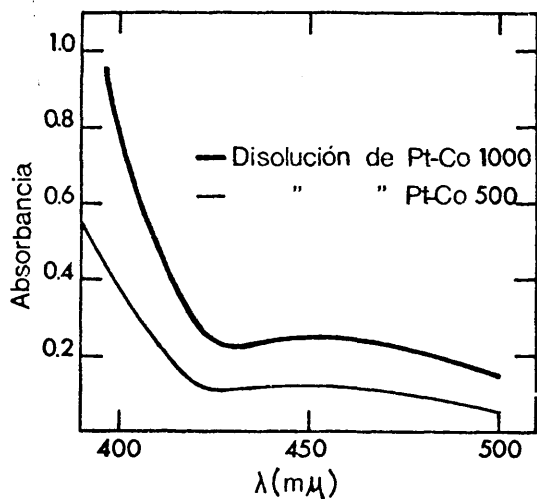


FIG. 5.3. a. - Espectros de absorción de las disoluciones patrón de 500 y 1.000 ppm Pt^{+4}

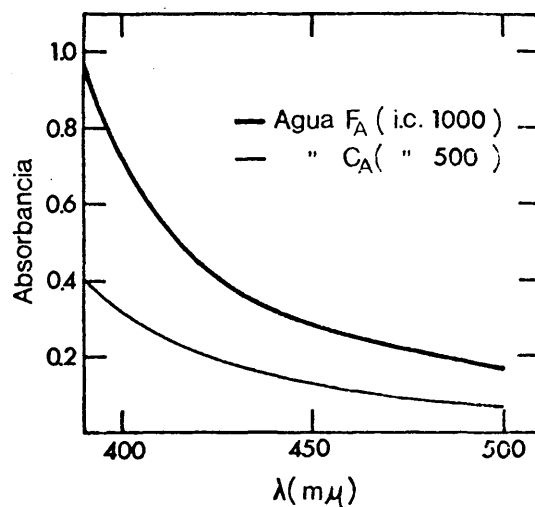


FIG. 5.3. b. - Espectros de absorción de las aguas F_A y C_A

Como puede observarse, en la zona comprendida entre 460 y 495 $m\mu$ los dos tipos de aguas presentan una absorbancia prácticamente igual a la del testigo del mismo índice de color.

Se seleccionó como longitud de onda de trabajo la de 465 $m\mu$, tanto para las aguas del tipo F como para las del tipo C.

A continuación, se comprobó que para las aguas resultantes del tratamiento ácido de las anteriores (F'_A y C'_A) también se cumple la correspondencia absorbancia-color a 465 $m\mu$:

(*) Para registrar el espectro de absorción de una disolución es práctica general llevar el coeficiente de extinción, ϵ , o su logaritmo, frente a la longitud de onda, λ . No obstante, según la Ley de Lambert-Beer, existe una relación lineal entre el coeficiente de extinción y la absorbancia, A , relación que por otra parte ha sido comprobada experimentalmente en el presente trabajo, tanto con las disoluciones de la escala patrón como con las aguas ensayadas, por tanto, la representación de ϵ frente a λ es totalmente semejante a la de A frente a λ , aquí empleada.

Para ello, se precipitaron con ácido sulfúrico, hasta $\text{pH}=2$, las aguas F_A y C_A , resultando las F'_A y C'_A , cuyos índices de color se ajustaron, añadiendo pequeñas cantidades de agua destilada, a los valores de 250 y 50 (*) ppm, respectivamente (apreciación visual).

La absorbancia del agua F'_A a $465 \text{ m}\mu$ resultó valer 0,057, plenamente coincidente con la de la disolución de Pt-Co de índice de color 250, también medida.

Para el agua C'_A se encontró un valor de 0,011, frente a 0,012 para la disolución de Pt-Co de 50 unidades de color (**)

Por tanto, la longitud de onda seleccionada para llevar a cabo la determinación del color, es perfectamente adecuada para todos los tipos de aguas ensayadas en el presente trabajo.

5.4.4.2. - Relación entre la absorbancia y la concentración en la escala patrón de Pt-Co. Calibrado del espectrofotómetro en unidades de color.

Según la Ley de Lambert-Beer, al pasar la luz, con una determinada longitud de onda, a través de un líquido contenido en un recipiente con paredes de cuarzo o vidrio óptico, las intensidades de la misma a la entrada y a la salida están relacionadas entre sí mediante la ecuación:

(*) Las aguas tipo C son bastante menos coloreadas que las del tipo F y al ser tratadas con ácido su índice de color adquiere valores muy bajos.

(**) Las absorbancias de las aguas F'_A y C'_A se midieron al pH final después del tratamiento ácido, es decir, a $\text{pH}=2$. La coloración de las aguas objeto del presente trabajo varía bastante con el pH, siendo mayor cuanto más básico es éste.

La influencia del pH en la determinación del color puede obviarse efectuando todas las medidas a $\text{pH}=7,6$ (84); no obstante, en este trabajo, el color de todas las muestras se midió a su correspondiente pH, haciéndolo posteriormente también a pH neutro en los casos en que pudiera resultar interesante.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$$

donde I e I_0 representan las intensidades de la luz incidente y transmitida, respectivamente, c , es la concentración de la disolución, d , el espesor a través del cual se transmite la luz y ϵ , el coeficiente de extinción.

El cociente I/I_0 se denomina transmitancia y el logaritmo decimal de su inverso constituye la absorbancia A .

$$I/I_0 = 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d} ; \quad \log(I_0/I) = A = \epsilon \cdot c \cdot d$$

En toda disolución que cumpla la citada ley habrá, pues, una relación lineal entre la concentración de la misma y la absorbancia -- que presente.

En el caso que nos ocupa, la concentración de la disolución de Pt-Co en ppm de Pt^{+4} es precisamente el índice de color, con lo que entre la absorbancia y el color existirá la misma relación que -- entre ésta y la concentración expresada en ppm de Pt^{+4} .

Para determinar la citada relación se midieron las absorbancias de las disoluciones preparadas de la escala patrón de Pt-Co a la longitud de onda de trabajo, es decir 465 m μ .

La tabla 5.7 recoge los resultados obtenidos.

Los datos de la tabla se ajustan a una recta de pendiente igual a 4.365 u. c. (unidades de color) y cuya ordenada en el origen -- puede despreciarse, dado lo reducido de su valor (0,58 u. c.); el valor del coeficiente de correlación es de 0,9996.

La relación entre el color y la absorbancia en el escala patrón empleada puede, pues, expresarse mediante la ecuación:

$$C = 4.365 \cdot A$$

TABLA 5.7. - Valores de la absorbanza a 465 m μ para las distintas disoluciones de la escala patrón empleada

Unidades de color	Absorbanza
50	0,012
75	0,020
100	0,026
150	0,035
200	0,045
250	0,057
300	0,069
350	0,077
400	0,089
450	0,101
500	0,112
550	0,124
600	0,137
700	0,160
750	0,172
800	0,185
900	0,206
1.000	0,232

Teniendo en cuenta las unidades empleadas para expresar la concentración y que se utilizaron cubetas de 1 cm de paso de luz, el coeficiente de extinción ϵ , vale:

$$\frac{1}{4 \cdot 365} = 0,000229 \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{ppm Pt}^{+4})^{-1}, \text{ o sea, } 0,000229 \cdot 195 \cdot 10^3 = 44,65 \text{ litros/cm.mol Pt}^{+4}$$

La representación de los valores de la tabla anterior proporciona la gráfica de calibrado del espectrofotómetro utilizado, en unidades de color de la escala patrón de Pt-Co, en el intervalo de 0 a 1.000 (Figura 5.4).

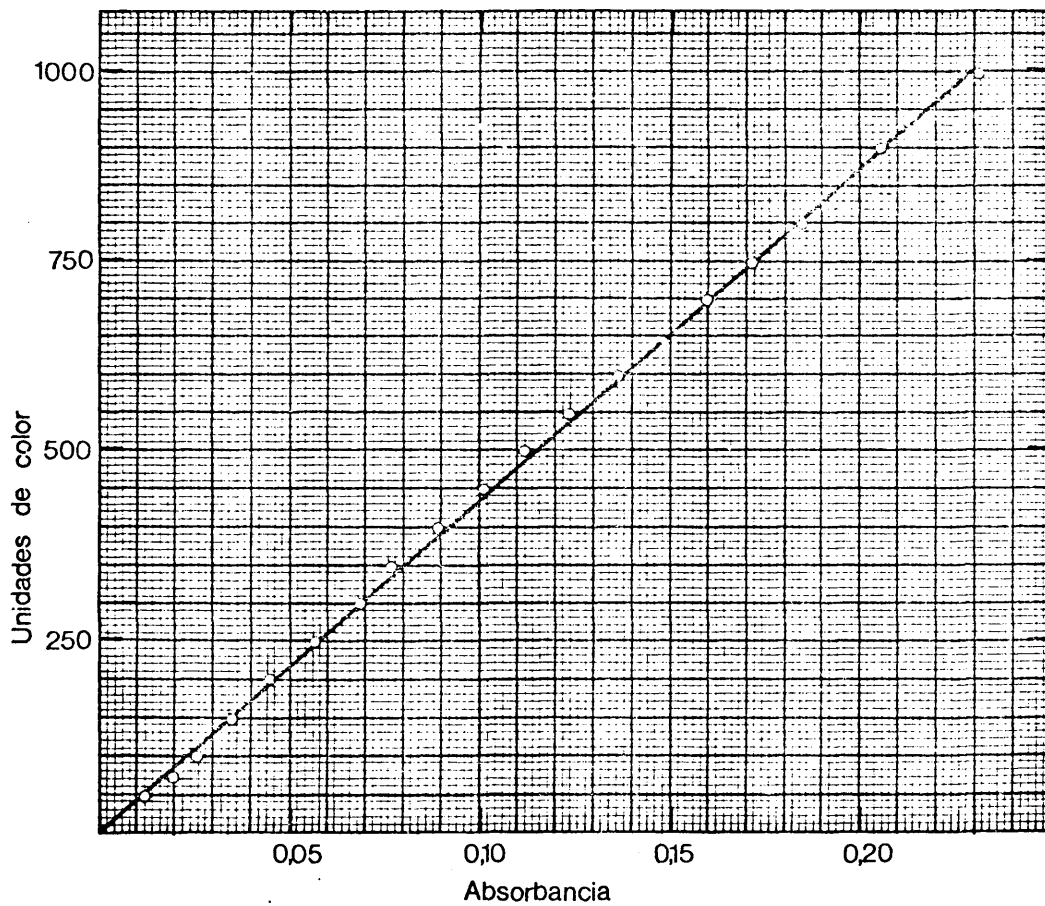


FIG. 5.4. - Gráfica de calibrado del espectrofotómetro en unidades de color de la escala de Pt - Co

A partir de dicha gráfica, puede deducirse el índice de color de cualquiera de las aguas ensayadas, conociendo el valor de la absorbancia que presenta. Cuando el color rebase el índice 1.000 de la escala de Pt-Co, habrá de diluirse convenientemente la muestra para determinar su absorbancia, teniendo en cuenta posteriormente el grado de dilución empleado, para hallar el número de unidades de color de la muestra original.

5.4.4.3. - Variación de la absorbancia de las aguas ensayadas, en función del grado de dilución de las muestras:

La necesidad de situar el valor de la absorbancia dentro del intervalo de calibración del espectrofotómetro, impone el empleo de diferentes grados de dilución en la preparación de las muestras a analizar, dependiendo de la mayor o menor coloración original de cada una de las aguas ensayadas. Es importante, pues, conocer la influencia que el grado de dilución pudiera tener en los valores de las medidas realizadas.

La absorbancia debe experimentar una variación lineal por dilución, para que pueda afirmarse que la medida del color no viene afectada de error por esta causa; en otras palabras, si todos los tipos de aguas empleadas cumplen la Ley de Lambert-Beer en el intervalo de absorbancias utilizado, es indiferente que se empleen muestras más o menos diluidas (siempre dentro del citado intervalo) para llevar a cabo las medidas.

La comprobación experimental de este punto es sencilla: A partir de cada uno de los tipos de aguas ensayadas se preparan muestras de diferente concentración (y por tanto de diferente índice de color), añadiendo cantidades variables de agua destilada. Si al representar los valores de la absorbancia frente a los de la concentración expresada esta última, por ejemplo, como tanto por ciento con respecto a la inicial, que se toma como 100, se obtiene una recta, el agua en cuestión cumple la Ley de Lambert-Beer en el intervalo de valores empleado.

La variación de pH que acompaña a la dilución puede constituir fuente de error, por lo que siempre que se empleen diferentes grados de dilución habrá de ajustarse el pH al mismo valor antes de efectuar la medida de la absorbancia, a fin de no introducir una variable más.

Como materia prima experimental se partió de las mismas aguas, F_A y C_A , utilizadas en la determinación de la longitud de onda de trabajo, preparándose cuatro muestras de cada una de ellas, con concentraciones del 15, 10, $7\frac{1}{2}$ y 5% de la de las aguas originales.

Con las aguas resultantes del tratamiento ácido, F_A^I y C_A^I se realizó la misma operación, pero en este caso las concentraciones empleadas fueron del 100, 50, $33\frac{1}{3}$ y 25% de la inicial, dada la menor coloración de estas aguas.

A fin de poder alcanzar un intervalo de absorbancias más amplio con las aguas F_A^I y C_A^I , la precipitación de las F_A y C_A se realizó a pH = 3, con lo que la disminución de color lograda es algo menor que si se llega a valores más bajos; además, se llevaron posteriormente las muestras a pH = 8, lo que aumenta su coloración.

La tabla 5.8 recoge los resultados experimentales obtenidos.

En las figuras 5.5 a y b puede verse como los datos obtenidos para los cuatro tipos de aguas se ajustan perfectamente a sendas líneas rectas, como lo demuestran, por otra parte, los respectivos valores de los coeficientes de correlación lineal, recogidos en la tabla 5.9

Puede decirse, por tanto, que la absorbancia de las aguas ensayadas varía linealmente con el grado de dilución en el intervalo utilizado.

Agua	Concentración (% respecto de la inicial)	Absorbancia
F_A	15	0,233
	10	0,162
	7,5	0,120
	5	0,085
C_A	15	0,160
	10	0,110
	7,5	0,080
	5	0,060
F'_A	100	0,230
	50	0,114
	33,3	0,079
	25	0,062
C'_A	100	0,072
	50	0,036
	33,3	0,026
	25	0,020

TABLA 5.9. - Coeficientes de correlación lineal obtenidos

Agua	Coeficiente de correlación lineal (*)
F_A	0,9992
C_A	0,9988
F'_A	0,9997
C'_A	0,9992

(*) Para un grado de significación de 2, como es el presente caso, siempre que el coeficiente de correlación lineal sea superior a 0,990 se puede afirmar con una probabilidad del 99% que los valores obtenidos se ajustan a una recta.

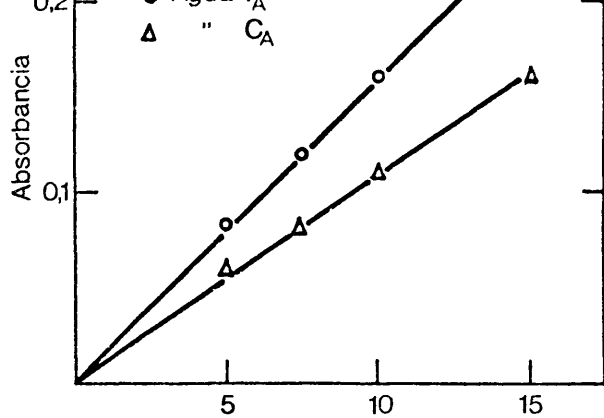


FIG. 5.5. a. - Variación de la absorbancia con el grado de dilución - para las aguas F_A y C_A

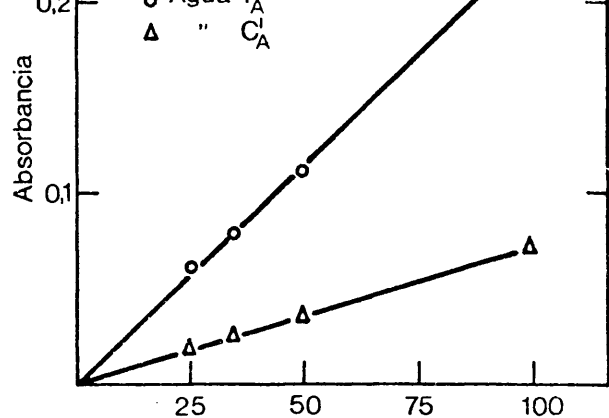


FIG. 5.5. b. - Variación de la absorbancia con el grado de dilución para las aguas F'_A y C'_A

5.4.5. - Medida de la capacidad espumante (C.E.) :

La C.E. de una disolución puede medirse por la cantidad de espuma formada en unas condiciones determinadas, que han de especificarse.

Para que los resultados obtenidos en ensayos diferentes sean comparables entre sí, las condiciones de operación deben mantenerse constantes de uno a otro, ya que una pequeña variación en las mismas puede provocar diferencias importantes, que podrían conducir a una interpretación errónea de los resultados obtenidos. El método que se elija para la medida de la C.E. debe, pues, contemplar esta circunstancia.

Un sistema para provocar la formación de la espuma a medir consiste en agitar la muestra, bien manualmente, con las consiguientes dificultades para hacerlo siempre igual, o utilizando algún medio mecánico, como, por ejemplo, un agitador que gire a un número determinado de r.p.m.

También puede generarse la espuma haciendo pasar aire u otro gas a través de la muestra ensayada (86); éste ha sido el sistema utilizado en el presente trabajo.

En la figura 5.6 puede verse un esquema del dispositivo experimental empleado.

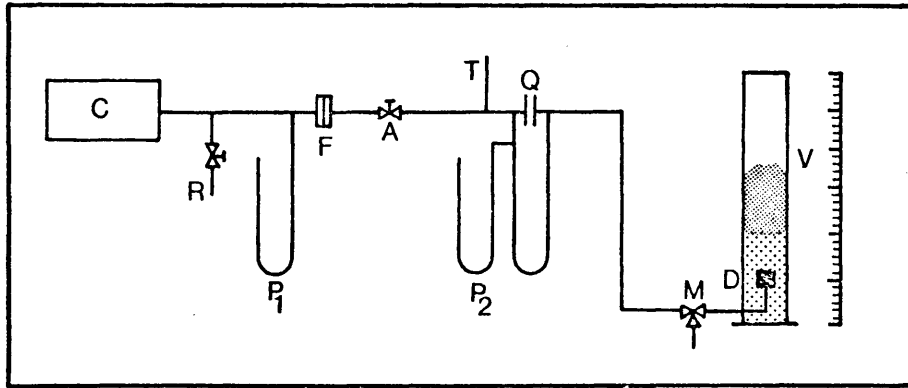


FIG. 5.6. - Dispositivo empleado para la medida de la capacidad espumante

El aire suministrado por el compresor C, después de regulada su presión a un valor de 840 mm Hg mediante la válvula R, pasa a través del filtro F, constituido por una membrana de nitrato de celulosa de $0,1\mu$ de tamaño de poro (S.M. 113 09), albergada en un portafiltro de plástico (S.M. 165 98), capaz de retener las partículas sólidas que pudiera arrastrar. El caudal del aire filtrado se regula mediante una válvula de aguja, A, y se mide a partir de la pérdida de carga producida en el orificio medidor Q, a cuya entrada se determinan las condiciones de presión y temperatura.

El caudal de aire empleado en todos los ensayos fue de 1,7 l/min, que debe fijarse antes de permitir el paso de aire a través de la muestra a analizar.

Para ello, la llave M tiene dos posiciones: Una de ellas cierra el paso de aire hacia el distribuidor D, abriéndolo hacia el exterior, y la otra actúa a la inversa; la primera de las posiciones impide, además,

el retroceso del líquido colocado en la probeta V mientras se fija el caudal.

Con la llave M en la primera posición se fija el caudal de aire mediante la válvula de aguja A; conseguido esto, se invierte la posición de M, con lo que el aire entra en la disolución a través del distribuidor D, construido de vidrio fritado de porosidad 1, provocando la formación de espuma.

El paso de aire se mantiene durante 20 segundos, transcurridos los cuales se anota el volumen alcanzado en la probeta por la superficie libre de la espuma, V_E , al cual se resta el inicial del líquido, V_L , que es siempre el mismo, ya que la cantidad de muestra empleada en todos los ensayos fue de 100 cm^3 . La diferencia $V_E - V_L$ (*) se divide por V_L y se obtiene el valor de la capacidad espumante.

$$\text{C.E.} = (V_E - 100) / 100$$

Dada la influencia de la acidez o alcalinidad del medio en la formación de espumas, todas las muestras se ajustaron a un pH de $7,5 \pm 0,2$ antes de realizar la medida de su C.E.

5.4.6. - Medida de la estabilidad de la espuma

Concluida la medida de la capacidad espumante, se cierra el paso de aire a través de la muestra y se deja descender la espuma formada, que va deshaciéndose hasta que no quedan sino algunas burbujas por las paredes de la probeta o sobre la superficie del líquido, pero sin la densidad y consistencia iniciales. Se anota el tiempo que tarda en producirse esto, el cual da una idea de la estabilidad de la espuma.

(*) Esta diferencia no corresponde exactamente al volumen de espuma formada, ya que el volumen de líquido al final del ensayo es ligeramente inferior al inicial, debido a la pequeña cantidad de éste que pasa a formar parte de la espuma.

Para expresar la mayor o menor estabilidad de las espumas formadas se ha definido la estabilidad relativa de la espuma (E. R. E.), - que no es otra cosa que la relación porcentual entre el tiempo que tarda en desaparecer la espuma formada en cada muestra y un valor suficientemente amplio del mismo, que se tomó igual a 10 minutos después de -- unos ensayos preliminares.

El valor de E. R. E. igual a 100% correspondería, pues, a -- una espuma de 10 minutos de duración, en las condiciones de trabajo empleadas.

5. 5. - FORMA PRACTICA DE EFECTUAR LA FLOCULACION

El ácido, concentrado, se añade sobre la muestra, que se mantiene moderadamente agitada (a unas 150 r.p.m.) hasta alcanzar el -- valor de pH deseado (*), prolongándose la agitación durante 15 minutos más.

Transcurrido este tiempo se deja reposar la muestra por espacio de una hora, se separa el precipitado, si lo hay, y con el líquido resultante se llevan a cabo los ensayos necesarios.

Para valores de pH superiores en general a 4,5 no se obseruvó en las aguas ensayadas la formación de precipitado apreciable en las condiciones indicadas.

La medida del pH se realizó de forma continua durante la -- adición de ácido, utilizando un peachímetro Metrohm Herisau, modelo -- E-512.

La floculación se llevó a cabo siempre a la temperatura del laboratorio, sin tener en cuenta la influencia que dicha propiedad tiene en el proceso estudiado, que se limita, por otra parte, a una mejora del mismo para valores bastante elevados de la temperatura.

(*) El empleo de ácido concentrado tiene por objeto no introducir otra variable más, la dilución. Naturalmente, una vez alcanzado un valor de pH próximo al deseado, para no rebasar éste, es preciso utilizar ácido de menor concentración.

6.- RESULTADOS OBTENIDOS. INTERPRETACION Y DISCUSION

6. - RESULTADOS OBTENIDOS. INTERPRETACION Y DISCUSION

6. 1. - EL TRATAMIENTO DE COAGULACION A BASE DE ACIDO

6. 1. 1. - Caracterización de las aguas residuales ensayadas

La tabla 6. 1 recoge, junto a la designación de cada una de las aguas residuales utilizadas, los valores iniciales del pH y el contenido en sólidos disueltos de las mismas.

TABLA 6. 1. - Aguas ensayadas: Valores iniciales del pH y contenido en sólidos.

Agua	pH	Solutos totales (ppm)	Solutos volátiles (ppm)	Solutos fijos (ppm)
F-I	11,80	3.280	1.680	1.600
F-II	11,85	2.970	1.610	1.360
F-III	11,80	2.940	1.620	1.320
F-IV	11,90	2.960	1.760	1.200
F-V	11,30	3.240	2.230	1.010
F-VI	11,30	3.180	2.080	1.100
C-I	11,85	3.160	1.760	1.460
C-II	11,90	3.720	1.890	1.830
C-III	11,70	2.690	1.540	1.150
C-IV	11,90	3.160	1.880	1.280
C-V	11,95	3.390	2.020	1.370

Como ya se indicó, la madera empleada corresponde a las especies Fagus sylvática para las aguas F-I a F-IV y Pinus sylvestris para las del tipo C. En el caso de las F-V y F-VI no sólo varía la especie maderable empleada (Eucalyptus rostrata y dalrympleana, respectivamente) sino las condiciones de la cocción (ver apartado 5. 1.).

6. 1. 2. - Eficacia del tratamiento con ácido

6. 1. 2. 1. - Disminución del contenido en sólidos disueltos.

Solamente se ha estudiado la evolución del contenido en solutos de naturaleza orgánica, por ser éstos los afectados por el tratamiento de coagulación propuesto (*); en efecto, la fracción inorgánica de los precipitados obtenidos no superó nunca el 5% del peso total de los mismos.

La tabla 6. 2. recoge las cantidades de precipitado de naturaleza orgánica obtenidas con cada una de las aguas, en función del pH final alcanzado en el tratamiento.

TABLA 6. 2. - Cantidad de solutos orgánicos precipitados para diferentes valores del pH final alcanzado.

		Cantidad precipitada (ppm) (sólidos de naturaleza orgánica)				
Agua \ pH	4, 5	4	3	2	1, 7	
F-I	-	828	844	844	850	
F-II	-	808	820	842	839	
F-II	-	874	893	920	914	
F-IV	-	1.003	992	1.022	1.022	
F-V	-	1.282	1.293	1.313	1.302	
F-VI	-	932	956	1.005	1.016	
C-I	920	920	945	937	951	
C-II	999	1.019	1.044	1.056	1.080	
C-III	800	844	878	889	882	
C-IV	970	977	991	1.008	1.012	
C-V	1.098	1.129	1.136	1.131	1.151	

(*) El S⁼ desaparece como H₂S al acidular.

En general, para valores de pH superiores a 4 para las aguas F y a 4,5 para las C, no se observó la formación de precipitado digno de tenerse en cuenta, en las condiciones de trabajo empleadas (descritas en el apartado 5.5.).

Restando los valores de la tabla anterior a los contenidos iniciales en solutos orgánicos de las aguas ensayadas, recogidos en la tabla 6.1., se obtiene la concentración en sólidos orgánicos disueltos en las aguas en cuestión, después del tratamiento ácido (tabla 6.3).

TABLA 6.3. - Variación del contenido en solutos orgánicos con el pH final alcanzado.

Agua \ pH	Contenido en solutos orgánicos (ppm)					
	Inicial	4,5	4	3	2	1,7
F-I	1.680	1.680	852	836	836	830
F-II	1.610	1.610	802	790	768	771
F-III	1.620	1.620	746	727	700	706
F-IV	1.760	1.760	757	768	738	738
F-V	2.230	2.230	948	937	917	928
F-VI	2.080	2.080	1.148	1.124	1.075	1.064
C-I	1.760	840	840	815	823	809
C-II	1.890	891	871	846	834	810
C-III	1.540	740	696	662	651	651
C-IV	1.880	910	903	889	872	868
C-V	2.020	922	891	884	889	909

Puede observarse que, una vez alcanzado el valor del pH al que comienza la precipitación, un aumento en la dosis de ácido añadido -- apenas supone variación en cuanto a eliminación de solutos orgánicos de las aguas tratadas.

En la figura 6. 1. puede verse la representación gráfica de los valores de la tabla 6. 3. para las aguas F-III y C-V. Para el resto de las aguas ensayadas se obtienen curvas semejantes a las representadas.

Aunque para el primer tramo de las curvas representadas solo se dispone del punto de partida, dado que la precipitación en las condiciones empleadas es nula o despreciable, hasta alcanzar el pH de coagulación, se ha dibujado dicho tramo como una recta horizontal hasta el citado valor de pH, en que la gráfica desciende bruscamente.

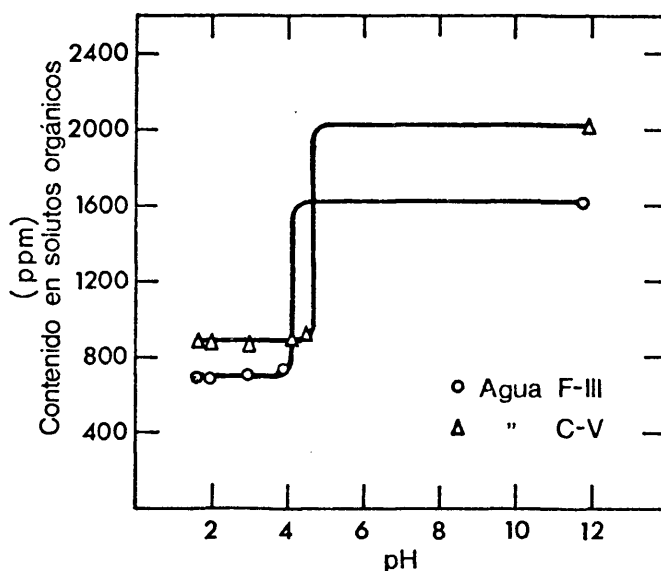


FIG. 6. 1. Evolución del contenido en sólidos disueltos a lo largo del tratamiento con ácido.

La tabla 6. 4. recoge los porcentajes de eliminación de solutos orgánicos, en cada una de las aguas ensayadas, para el pH más alto al que tiene lugar la coagulación en las condiciones de trabajo.

Para valores de pH más bajos, estos porcentajes sufrirían un ligero aumento, que no justifica el consumo adicional de reactivo necesario.

Agua	Disminución del contenido en <u>so</u> lutos orgánicos (%)	Agua	Disminución del contenido en <u>solu</u> tos orgánicos (%)
F-I	49,3	C-I	52,3
F-II	50,2	C-II	52,9
F-III	54,0	C-III	52,0
F-IV	57,0	C-IV	51,6
F-V	57,5	C-V	54,4
F-VI	44,8		

6. 1. 2. 2. - Disminución de la D. Q. O.

La tabla 6.5 muestra los valores de la D. Q. O. obtenidos para cada una de las aguas, en función del pH alcanzado (dosis de ácido añadida).

TABLA 6.5. - Variación de la D. Q. O. con el pH final alcanzado

		D. Q. O. (ppm)						
Agua \ pH	Inicial	8,5	5,5	4,5	4	3	2	1,7
F-I	2.343	2.307	2.277	2.313	1.218	1.240	1.103	1.172
F-II	2.200	2.227	2.133	2.240	1.100	1.012	1.075	1.047
F-III	2.240	2.221	2.144	2.187	913	897	867	882
F-IV	2.400	2.360	2.360	2.376	933	884	870	884
F-V	3.500	3.546	3.492	3.467	1.543	1.580	1.543	1.485
F-VI	3.220	3.246	3.221	3.260	1.587	1.560	1.563	1.535
C-I	2.265	2.233	2.265	1.169	1.223	1.175	1.021	1.050
C-II	2.580	2.562	2.479	1.050	1.037	982	1.005	1.022
C-III	2.195	2.097	2.100	942	928	967	904	888
C-IV	2.533	2.462	2.492	1.189	1.142	1.123	1.083	1.135
C-V	3.060	2.960	3.000	1.196	1.167	1.142	1.130	1.142

Se observa una reducción importante de la D. Q. O. para el valor de pH al que comienza la coagulación, a partir del cual la variación es ya muy escasa y no justifica, por tanto, un aumento en la dosis de reactivo.

Representando gráficamente los valores de la tabla, se obtienen curvas del tipo de las trazadas en la figura 6.2, que recoge sólo las correspondientes a las aguas F-III y C-V, por razones de simplificación.

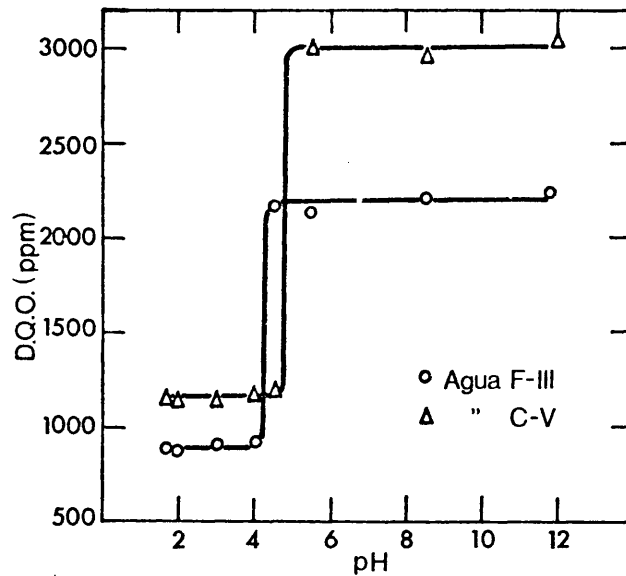


FIG. 6.2. - Evolución de la D. Q. O. a lo largo del tratamiento con ácido.

La tabla 6.6. recoge los porcentajes de disminución de la D. Q. O. de cada una de las aguas ensayadas, para el valor más alto de pH al que tiene lugar la coagulación.

Puede observarse la semejanza, por otra parte lógica, entre los porcentajes de reducción de solutos orgánicos, dados en la tabla 6.4., y los correspondientes a la D. Q. O.

Tabla 6. 6. - Disminución porcentual de la D. Q. O.

Agua	Disminución de la D. Q. O. (%)	Agua	Disminución de la D. Q. O. (%)
F-I	48	C-I	48,4
F-II	50	C-II	59,3
F-III	59,2	C-III	57,1
F-IV	61,1	C-IV	53,1
F-V	55,9	C-V	60,9
F-VI	50,7		

6. 1. 2. 3. - Disminución de la D. B. O.

La escasa eficacia del tratamiento ácido en cuanto a eliminación de materia biodegradable se refiere, queda patente en la tabla 6. 7. , que recoge los valores de la D. B. O. de cada una de las aguas ensayadas, para un grado de tratamiento nulo (pH inicial) y elevado (pH=2), respectivamente, así como el porcentaje de reducción alcanzado.

TABLA 6. 7. - Disminución de la D. B. O. por efecto del tratamiento con ácido

Agua	pH	D. B. O. (ppm)		Disminución de la D. B. O. (%)
		Inicial	2	
F-I		575	522	9,2
F-II		491	429	12,6
F-III		514	454	11,7
F-IV		596	548	8,0
F-V		870	831	4,5
F-VI		667	600	10,0
C-I		550	490	10,9
C-II		567	529	6,7
C-III		496	454	8,5
C-IV		592	540	8,8
C-V		632	556	12,0

Los flóculos formados al acidular las aguas probablemente ad sorben algo de materia orgánica biodegradable de la disolución, arrastrán dola al sedimentar, correspondiendo a esta pequeña cantidad la escasa di ferencia observada entre los valores de la D. B. O. antes y después del tratamiento.

6.1.2.4- Disminución del color.

En la tabla 6.8. puede verse la variación del color en función del pH alcanzado en el tratamiento.

Para cada una de las muestras ensayadas se da la concentra ción empleada en el análisis, C_m , en partes de muestra original por cada 100 partes de total (muestra original más agua destilada), a fín de que la medida de absorbancia, que aparece a continuación quede dentro del inter valo de calibración y, a ser posible, en una zona intermedia del mismo.

El índice de color dado en la tabla es, en cada caso, el corres pondiente a la muestra original, es decir, una vez multiplicado por el in verso de la concentración el deducido de la gráfica de calibrado a partir de la absorbancia medida; los valores del color están redondeados en in tervalos de cinco unidades.

Puede observarse la menor coloración de las aguas del tipo C respecto de las F, siendo así que los valores de la D. Q. O. de unas y otras son semejantes (veáse tabla 6.5.).

La figura 6.3. visualiza los valores de la tabla anterior. Las curvas en ella representadas corresponden a las aguas F-III y C-V, presentando las restantes la misma forma que éstas.

pH		Inicial	8,5	5,5	4,5	4	3	2	1,7
Agua									
F-I	C _m (%)	10	10	10	10	100	100	100	100
	Absorbancia	0,175	0,107	0,087	0,084	0,144	0,115	0,070	0,061
	Color (u. c.)	7.650	4.680	3.800	3.700	630	500	310	265
F-II	C _m	10	10	10	10	100	100	100	100
	Absorbancia	0,160	0,097	0,083	0,080	0,129	0,102	0,074	0,065
	Color	7.000	4.250	3.650	3.500	565	445	325	285
F-III	C _m	10	10	10	10	100	100	100	100
	Absorbancia	0,168	0,102	0,086	0,083	0,138	0,111	0,072	0,070
	Color	7.350	4.450	3.750	3.650	605	485	315	310
F-IV	C _m	10	10	10	10	100	100	100	100
	Absorbancia	0,198	0,132	0,100	0,096	0,160	0,127	0,080	0,078
	Color	8.650	5.750	4.400	4.200	700	555	350	340
F-V	C _m	3	3	3	3	30	30	30	30
	Absorbancia	0,183	0,132	0,121	0,120	0,080	0,070	0,049	0,049
	Color	26.500	19.230	17.670	17.500	1.165	1.035	700	700
F-VI	C _m	3	3	3	3	30	30	30	30
	Absorbancia	0,123	0,094	0,090	0,084	0,076	0,052	0,042	0,044
	Color	17.900	13.670	13.000	12.200	1.100	760	615	650
C-I	C _m	20	20	20	100	100	100	100	100
	Absorbancia	0,157	0,097	0,086	0,031	0,025	0,019	0,013	0,013
	Color	3.425	2.125	1.875	135	110	85	60	60
C-II	C _m	20	20	20	100	100	100	100	100
	Absorbancia	0,174	0,108	0,094	0,036	0,030	0,021	0,018	0,018
	Color	3.800	2.350	2.050	160	130	90	80	80
C-III	C _m	30	30	30	100	100	100	100	100
	Absorbancia	0,162	0,114	0,098	0,026	0,021	0,017	0,011	0,010
	Color	2.365	1.675	1.435	115	95	75	50	45
C-IV	C _m	20	20	20	100	100	100	100	100
	Absorbancia	0,162	0,098	0,084	0,034	0,026	0,019	0,017	0,017
	Color	3.550	2.150	1.850	150	115	85	75	75
C-V	C _m	20	20	20	100	100	100	100	100
	Absorbancia	0,188	0,115	0,102	0,041	0,035	0,025	0,022	0,021
	Color	4.100	2.500	2.225	180	155	110	95	90

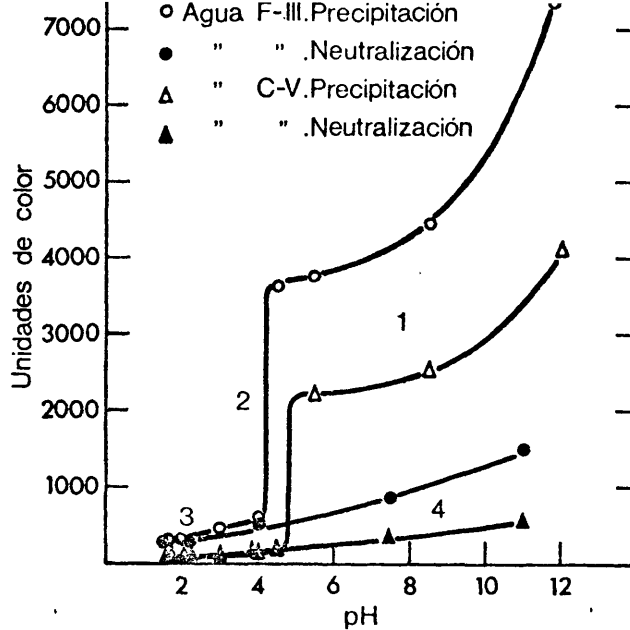


FIG. 6.3. - Evolución del color a lo largo del tratamiento con ácido. Posteriormente variación del mismo al neutralizar las aguas tratadas.

Puede observarse la existencia de tres zonas en las curvas de la figura 6.3. : Una primera (1) en la que el color disminuye al disminuir el pH, sin que exista fenómeno alguno de coagulación; una segunda (2) en la que se da una reducción brusca del color al pH al que comienza la coagulación y, finalmente, un último tramo (3) en que para un aumento de la dosis de ácido se obtiene una reducción del color muy pequeña en términos relativos, debido, por otra parte, en gran medida, al efecto del pH más que al tratamiento en sí. En efecto; si después de tratar las aguas con una dosis de ácido elevada (pH final = 1,7) se neutralizan con cal, se observa de nuevo un cierto incremento en su coloración, como puede verse en la tabla 6.9., así como en la figura 6.3. (tramo 4).

pH Agua		1,7	2	4	7,5	11
		F ^I -I (*)	C _m (%)	100	100	100
	Absorbancia	0,061	0,068	0,114	0,093	0,171
	Color (u. c.)	265	300	500	810	1.490
F ^I -II	C _m	100	100	100	50	50
	Absorbancia	0,065	0,080	0,114	0,096	0,172
	Color	285	350	500	840	1.500
F ^I -III	C _m	100	100	100	50	50
	Absorbancia	0,070	0,070	0,121	0,099	0,179
	Color	310	310	530	870	1.570
F ^I -IV	C _m	100	100	100	25	25
	Absorbancia	0,078	0,084	0,156	0,054	0,105
	Color	340	370	680	960	1.840
F ^I -V	C _m	30	30	30	20	20
	Absorbancia	0,049	0,047	0,071	0,085	0,179
	Color	700	685	1.035	1.850	3.900
F ^I -VI	C _m	30	30	30	20	20
	Absorbancia	0,044	0,045	0,063	0,078	0,171
	Color	650	665	915	1.700	3.725
C ^I -I	C _m	100	100	100	100	100
	Absorbancia	0,013	0,013	0,023	0,065	0,101
	Color	60	60	100	285	445
C ^I -II	C _m	100	100	100	100	100
	Absorbancia	0,018	0,018	0,023	0,071	0,114
	Color	80	80	100	310	500
C ^I -III	C _m	100	100	100	100	100
	Absorbancia	0,010	0,010	0,019	0,052	0,079
	Color	45	45	85	230	345
C ^I -IV	C _m	100	100	100	100	100
	Absorbancia	0,017	0,017	0,021	0,071	0,112
	Color	75	75	90	310	490
C ^I -V	C _m	100	100	100	100	100
	Absorbancia	0,021	0,022	0,028	0,076	0,126
	Color	90	95	120	335	550

(*) Las aguas son ahora F^I y C^I ya que la tabla se refiere a la neutralización post-tratamiento de las F y C.

Comparando los índices de color dados en las tablas 6.8 y 6.9 para un valor de pH=4 (*), se observa que los de la primera son ligeramente superiores, debido a la pequeña coagulación adicional que se produce a valores más bajos de pH (**).

Para hallar los porcentajes reales de reducción del color, por efecto únicamente del tratamiento de coagulación, eliminando, por tanto, la influencia que el pH de por sí ejerce en la coloración de las aguas ensayadas, debe medirse el índice de color de las aguas, antes y después de tratadas, al mismo pH. Dado que el tratamiento no queda completo sin una posterior neutralización de las aguas, se eligió para la comparación un pH=7,6 que, por otra parte, es el recomendado por la A.P.H.A. para la medida del color de los efluentes industriales (84).

La tabla 6.10 recoge los índices de color, medidos a pH=7,6, correspondientes a cada una de las aguas ensayadas, antes de recibir tratamiento y después de coaguladas a pH=4, así como el porcentaje de reducción alcanzado en cuanto a dicha propiedad se refiere.

Como puede verse, los porcentajes de disminución del color son superiores a los de la D.Q.O. y el contenido en solutos orgánicos, lo que indica que los compuestos eliminados mediante el tratamiento ácido son los principales responsables de la elevada coloración de las aguas ensayadas.

-
- (*) El pH al que comienza la coagulación de las aguas ensayadas está muy próximo a 4 para las F y es algo superior ($\approx 4,5$) para las C.
- (**) En el primer caso se precipita el coloide lignínico a pH=4 y en el segundo se llega a un valor de 1,7 y posteriormente se neutraliza.

TABLA 6. 10. - Disminución porcentual del color

pH		Antes del tratamiento	Después del tratamiento	Reducción del color (%)
F-I	C _m (%)	10	50	78,6
	Absorbancia	0,098	0,104	
	Color (u. c.)	4.200	900	
F-II	C _m	10	50	78
	Absorbancia	0,092	0,102	
	Color	4.000	800	
F-III	C _m	10	50	78
	Absorbancia	0,094	0,104	
	Color	4.100	900	
F-IV	C _m	10	50	80,4
	Absorbancia	0,118	0,115	
	Color	5.100	1.000	
F-V	C _m	3	20	88,8
	Absorbancia	0,128	0,096	
	Color	18.500	2.075	
F-VI	C _m	3	20	86,1
	Absorbancia	0,092	0,085	
	Color	13.300	1.850	
C-I	C _m	20	100	84,4
	Absorbancia	0,090	0,070	
	Color	1.950	305	
C-II	C _m	20	100	84,2
	Absorbancia	0,100	0,078	
	Color	2.150	340	
C-III	C _m	30	100	82,9
	Absorbancia	0,108	0,061	
	Color	1.550	265	
C-IV	C _m	20	100	83,7
	Absorbancia	0,092	0,075	
	Color	2.000	325	
C-V	C _m	20	100	84,7
	Absorbancia	0,108	0,082	
	Color	2.325	355	

6. 1. 2. 5. - Disminución de la capacidad espumante.

La tabla 6. 11. recoge los resultados obtenidos para la C.E. de las aguas ensayadas, a lo largo del tratamiento ácido. Los valores están redondeados en intervalos de 0,05 unidades.

TABLA 6. 11. - Variación de la C.E. con el pH final alcanzado

pH Agua	C.E.							
	Inicial	8,5	5,5	4,5	5	3	2	1,7
F-I	3,65	3,65	3,85	3,70	2,15	1,85	1,20	1,20
F-II	3,45	3,50	3,40	3,40	2,75	2,90	2,60	2,75
F-III	3,70	3,50	3,75	3,50	2,90	2,75	2,70	2,50
F-IV	3,80	4,00	3,50	3,75	2,30	1,80	1,75	1,80
F-V	4,00	4,25	4,00	4,10	2,60	2,40	2,40	2,50
F-VI	3,90	3,90	3,95	4,00	2,20	2,00	2,00	2,00
C-I	4,00	4,20	4,00	2,90	2,30	2,45	1,70	1,85
C-II	3,90	3,95	3,80	2,95	2,90	2,80	2,80	2,60
C-III	3,90	3,60	3,80	3,20	2,50	2,60	2,50	2,20
C-IV	4,10	4,00	4,00	2,75	2,65	2,40	2,40	2,40
C-V	4,20	4,10	4,20	2,80	2,80	2,85	2,80	2,75

Dada la influencia del pH en las propiedades espumantes de una disolución, todas las medidas de C.E. se efectuaron a pH=7 - 7,2; es decir, una vez finalizado el tratamiento (adición de ácido, reposo y filtración) las muestras se neutralizaron hasta situar su pH en el valor antes indicado. La neutralización de las muestras ácidas se llevó a cabo con cal, filtrando las aguas después de media hora de reposo; en cuanto a las muestras alcalinas, se utilizó H_2SO_4 como agente de neutralización.

De nuevo se observa una reducción de la propiedad estudiada, para el pH de comienzo de la coagulación, pero, al contrario que en los casos anteriores, en la mayoría de las aguas ensayadas se da una disminución de la C.E. digna de ser tomada en cuenta, al descender más aún el pH, hasta llegar a un valor de 2, a partir del cual la reducción de la C.E. al aumentar la dosis de ácido es generalmente insignificante.

La figura 6.4. muestra gráficamente los valores de la tabla anterior para dos de las aguas ensayadas, las F-IV y C-IV. Las curvas correspondientes al resto de las aguas son semejantes a las representadas.

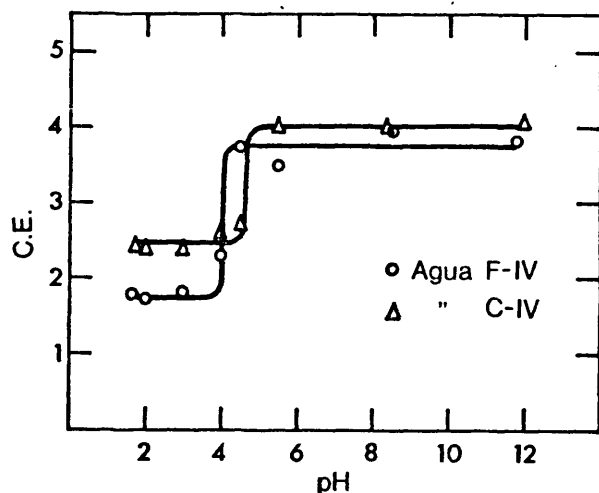


FIG. 6.4. - Evolución de la C.E. a lo largo del tratamiento con ácido.

La tabla 6.12. recoge los porcentajes de disminución de la C.E. obtenidos en cada una de las aguas ensayadas, para dos grados de tratamiento diferentes, el primero de ellos hasta alcanzar el pH de comienzo de la coagulación y el segundo hasta un pH final, $pH_f = 2$

TABLA 6. 12. - Disminución por centual de la C.E.

Agua	Disminución de la C.E. (%)	
	pH _f = 4	pH _f = 2
F-I	41,1	67,1
F-II	15,9	24,6
F-III	21,6	27,0
F-IV	39,5	53,9
F-V	35,0	40,0
F-VI	43,6	48,7
C-I	27,5	57,5
C-II	24,4	28,2
C-III	17,9	35,9
C-IV	32,9	41,5
C-V	33,3	33,3

La disminución de la C.E. con el tratamiento ácido, indica que las sustancias eliminadas del agua presentan propiedades tensoactivas, pero los porcentajes dados en la tabla 6. 12 son ciertamente bajos, sobre todo para el pH de comienzo de la coagulación. En las aguas quedan, por tanto, compuestos con actividad superficial, que bien pudieran ser de la misma naturaleza que las sustancias que precipitan, pero de menor tamaño molecular, lo que haría más difícil su coagulación; estos compuestos comunicarían, a bajas concentraciones, una elevada C.E. a las aguas ensayadas.

A favor de esta tesis estaría la disminución observada en la C.E. al pasar del pH de comienzo de la coagulación a un valor mas bajo (pH=2); la cantidad adicional que precipita es muy pequeña (tabla 6. 2.) y sin embargo la reducción de la capacidad espumante es relativamente importante. Los compuestos a que se hace referencia son los estudiados como hemilig-ninas en el apartado 4. 2. 1. 3.

Por otra parte, en el caso del color, se vio que los principales responsables del mismo son precisamente los compuestos de naturaleza lignínica, que precipitan con la adición de ácido. Después del tratamiento, las aguas conservan una cierta coloración (pequeña respecto de la inicial pero no tanto en valores absolutos) que, además, evoluciona con el pH en el mismo sentido que lo hacía la de las aguas de partida antes de eliminar de ellas el grueso de la fracción lignínica disuelta; parece, pues, - clara una similitud, en cuanto a composición química, entre la materia orgánica precipitada al acidular y una fracción de la que aún queda disuelta en las aguas estudiadas.

6. 1. 2. 6. - Disminución de la estabilidad de la espuma.

Ya quedó definida (ver apartado 5. 3. 6.) la estabilidad relativa de la espuma (E. R. E.), como magnitud indicativa de la mayor o menor persistencia de las espumas formadas en las aguas objeto de estudio; la tabla 6. 13 contiene los valores que dicha propiedad adquiere a lo largo del tratamiento con ácido.

Puede comprenderse que dichos valores son más indicativos - que exactos, dada la dificultad de apreciar con un criterio totalmente preciso la desaparición de las espumas formadas.

Las medidas se realizaron previa neutralización de las muestras hasta un pH = 7 - 7, 2.

De nuevo puede observarse la disminución de la propiedad contaminante estudiada al alcanzarse el pH de comienzo de la coagulación. En el caso de las aguas F no se nota una posterior disminución importante para valores más bajos del citado pH. No ocurre lo mismo con las aguas C, que al pH superior de precipitación (4, 5) forman una espuma bastante más estable que para valores más bajos; no obstante, con un descenso de 0, 5 - unidades de pH, la E. R. E. se reduce bastante, quedando muy próxima a la obtenida para valores inferiores del pH.

TABLA 6. 13. - Variación de la E. R. E. con el pH final alcanzado

Agua	pH Inicial	E. R. E.						
		8,5	5,5	4,5	4	3	2	1,7
F-I	120	100	120	120	12	12	7	7
F-II	50	50	50	50	8	7	7	7
F-III	80	80	80	80	15	10	17	10
F-IV	100	100	100	100	20	12	10	10
F-V	150	150	150	150	25	10	10	10
F-VI	120	120	120	120	18	8	7	8
C-I	150	150	150	15	10	15	7	5
C-II	100	100	90	60	12	10	8	10
C-III	80	70	70	35	12	12	8	5
C-IV	150	150	150	50	15	10	12	10
C-V	200	200	200	50	20	20	12	8

La figura 6. 5 representa la evolución de la E. R. E., a lo largo del tratamiento con ácido, para las aguas F-IV y C-IV; las curvas obtenidas son semejantes a las correspondientes al resto de las aguas ensayadas.

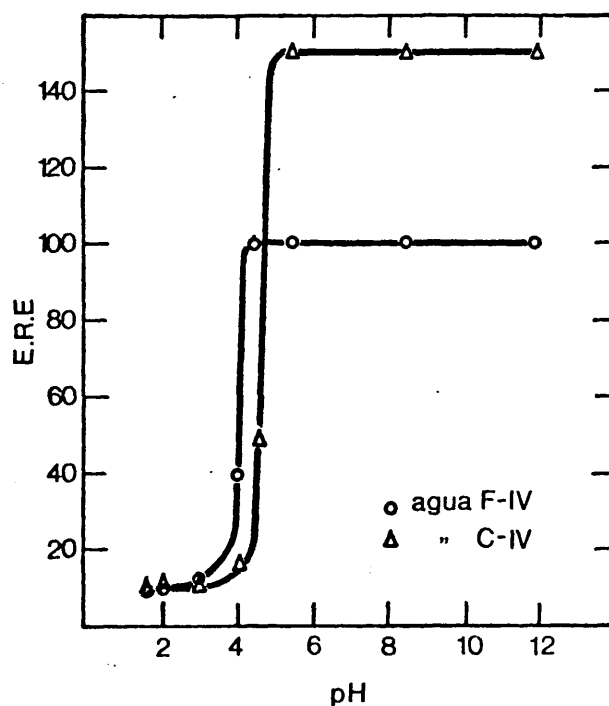


FIG. 6. 5. - Evolución de la E. R. E. a lo largo del tratamiento con ácido.

En la tabla 6. 14 se dan los porcentajes de reducción de la E. R. E., para un pH final de tratamiento igual a 4.

TABLA 6. 14. - Disminución porcentual de la E. R. E.

Agua	Disminución de la E. R. E. (%)	Agua	Disminución de la E. R. E. (%)
F-I	90	C-I	93,3
F-II	84	C-II	88
F-III	81,2	C-III	85
F-IV	80	C-IV	90
F-V	83,3	C-V	90
F-VI	85		

Obsérvese que estos porcentajes son muy superiores a los de disminución de la C. E. , dados en la tabla 6. 12, lo que parece indicar que los compuestos eliminados mediante el tratamiento ácido estabilizan las espumas formadas, lo cual puede ser lógico, dado que, aparte de su carácter tensoactivo, poseen un elevado tamaño molecular. En este sentido recuérdese que los compuestos de naturaleza lignínica no eliminados en las aguas (hemiligninas) poseen también carácter tensoactivo, como parece deducirse de las medidas de capacidad espumante obtenidas, pero su menor tamaño molecular explicaría una estabilidad bastante menor para las espumas formadas.

6. 1. 2. 7. - Resumen estadístico.

A partir de los datos recogidos en las tablas 6. 4. , 6. 6. , 6. 7. , 6. 10. , 6. 12. y 6. 14., puede calcularse la disminución media que experimenta cada una de las propiedades estudiadas, al tratar con ácido las aguas objeto del trabajo, hasta un valor de pH=4. Junto con el valor medio se indica también el de la desviación típica en cada caso.

La tabla 6. 15. recoge los resultados obtenidos

TABLA 6. 15. - Disminución porcentual de las características contaminantes estudiadas

Propiedad	Reducción media observada (%)		
	Aguas F	Aguas C	Aguas F y C en conjunto
Solutos orgánicos	52,1 ± 4,9	52,6 ± 1,1	52,4 ± 3,6
D. Q. O.	54,1 ± 5,4	55,8 ± 5	54,9 ± 5
D. B. O.	9,3 ± 2,9	9,4 ± 2,1	9,3 ± 2,4
Color	81,6 ± 4,7	84 ± 0,7	82,7 ± 3,5
C. E.	32,8 ± 1,4	27,2 ± 6,4	30,2 ± 9,5
E. R. E.	83,9 ± 3,5	89,3 ± 3	86,3 ± 4,2

Estos valores aumentan ligeramente, como ya se vio, al disminuir el pH final de tratamiento, pero este pequeño aumento no justifica el incremento necesario en la cantidad de ácido a añadir.

Como puede verse, los valores obtenidos para las aguas F y C son prácticamente iguales, por lo que la eficacia del método puede juzgarse a partir de los datos correspondientes al conjunto de las aguas ensayadas (3ª columna de la tabla 6. 15.).

La mayor imprecisión se observa en la capacidad espumante, quizá por la misma naturaleza de dicha propiedad; la reducción de la estabilidad de la espuma aparece, sin embargo, bastante más clara.

Aplicando la función de distribución de Student se han calculado los límites máximos y mínimos de reducción de las características contaminantes estudiadas, que cabe esperar con una probabilidad del 95%, en un agua del tipo de las ensayadas en el presente trabajo (Aguas III), al aplicar

le el tratamiento de coagulación propuesto, la tabla 6. 16. recoge dichos valores.

TABLA 6. 16. - Límites de reducción que cabe esperar para las propiedades contaminantes, con una probabilidad del 95 %

Propiedad	Límites de reducción
Solutos orgánicos	50 - 54,8
D. Q. O.	51,5 - 58,3
D. B. O.	7,7 - 10,9
Color	80,4 - 85
C. E.	23,8 - 36,6
E. R. E.	83,5 - 89,1

6. 1. 3. - Determinación de la dosis de ácido necesaria

El cálculo de la cantidad de ácido necesaria para alcanzar un determinado valor de pH en las aguas estudiadas no es posible por vía teórica. Además de sustancias inorgánicas, como NaOH, Na₂S, etc., en las aguas en cuestión se encuentran disueltas gran cantidad de sales sódicas de ácidos débiles de naturaleza orgánica, cuya constante de ionización se ría preciso conocer. Por otras parte, la composición cualitativa no es exactamente igual de unas aguas a otras, por lo que, en cada caso particular se hará necesaria la determinación experimental de la curva de neutralización correspondiente.

En el presente trabajo se han obtenido las citadas curvas para 6 de las aguas ensayadas, 2 de ellas resultantes de cocciones con madera de haya (F-III y F-IV), otras dos de pino (C-IV y C-V) y, finalmente, dos de eucalipto (F-V y F-VI).

La tabla 6. 17 muestra los resultados obtenidos; en ella se recoge el valor que alcanza el pH de cada una de las aguas citadas, en función de la dosis de ácido añadida.

TABLA 6. 17. - pH alcanzado en función de la dosis de ácido añadida

Dosis de H ₂ SO ₄ (ppm)	pH alcanzado					
	F-III	F-IV	F-V	F-VI	C-IV	C-V
0	11,80	11,90	11,30	11,30	11,90	11,95
176	11,60	-	10,40	10,50	11,80	-
265	-	-	9,85	10,00	-	-
353	11,10	11,40	9,00	8,70	11,60	11,70
441	-	-	7,70	6,40	-	-
529	9,85	10,45	6,30	5,40	11,10	11,30
617	7,85	9,50	5,40	4,80	-	-
706	5,70	6,30	4,75	4,30	9,70	10,35
794	5,00	5,10	4,30	3,95	7,10	9,35
882	4,50	4,40	3,90	3,50	5,15	6,30
970	4,05	4,00	-	3,20	4,40	5,30
1.058	3,75	3,70	3,15	2,90	3,90	4,55
1.235	3,10	3,00	2,70	2,55	3,20	3,70
1.411	2,65	2,65	2,45	2,35	2,70	3,00
1.588	2,40	2,40	2,30	2,25	2,40	2,60
1.764	2,25	2,25	2,20	2,10	2,25	2,40
2.117	2,00	2,10	2,00	2,00	2,00	2,10
2.646	1,85	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
3.528	1,65	1,75	1,70	1,75	1,70	1,70

El volumen de agua empleado en cada ensayo fue siempre de un litro, volumen relativamente elevado pero justificado porque de esta manera se hace menor la influencia que en el valor del pH pudiera tener un pequeño error en cuanto a la cantidad de ácido añadida; la concentración de este último se ajustó a 3,6 N ($\approx 10\%$), valor bastante adecuado para llevar a cabo la dosificación en el proceso a escala industrial.

El ácido se agregó en pequeñas adiciones, dejando entre cada una de ellas un intervalo de tiempo suficiente para la estabilización del pH de la muestra, manteniendo ésta moderadamente agitada.

Representando gráficamente los datos de la tabla anterior o por interpolación, suponiendo una variación lineal para intervalos pequeños de pH, puede hallarse la dosis de ácido necesaria para alcanzar el pH de comienzo de la coagulación en las condiciones de trabajo empleadas. La tabla 6.18 recoge los resultados obtenidos.

TABLA 6.18. - Dosis de ácido necesaria para alcanzar el pH de coagulación

Agua	pH de coagulación	Dosis de ácido necesaria (ppm H ₂ SO ₄ m.h)
F-III	4,00	985
F-IV	4,20	926
F-V	4,10	838
F-VI	4,00	781
C-IV	4,70	935
C-V	4,85	1.023

Obsérvese que las aguas C ensayadas, a pesar de coagular a valores más altos de pH, necesitan una dosis de ácido superior.

En las figuras 6.6. a y b se han representado gráficamente las curvas de neutralización correspondientes a las aguas F-IV y C-IV, indicando en cada caso el valor de pH al que comienza la coagulación y floculación del coloide lignínico.

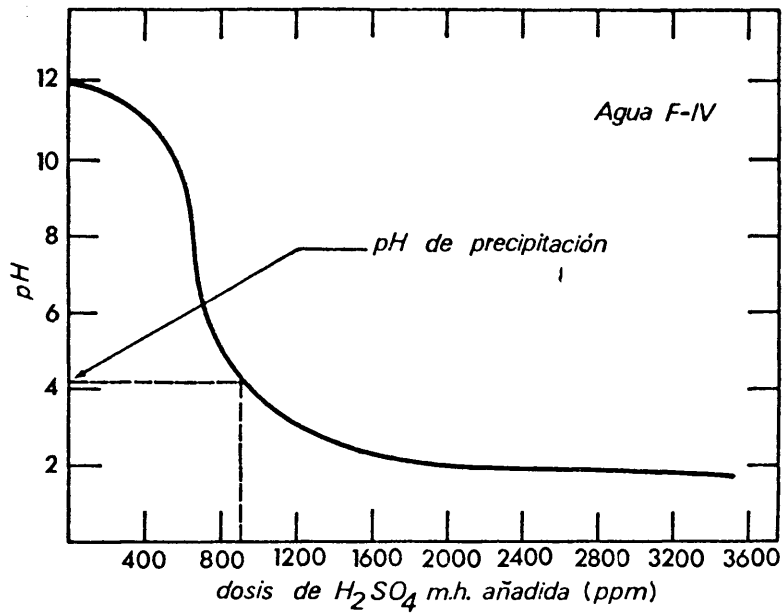


FIG. 6.6. a. - Curva de valoración del agua F-IV con H_2SO_4

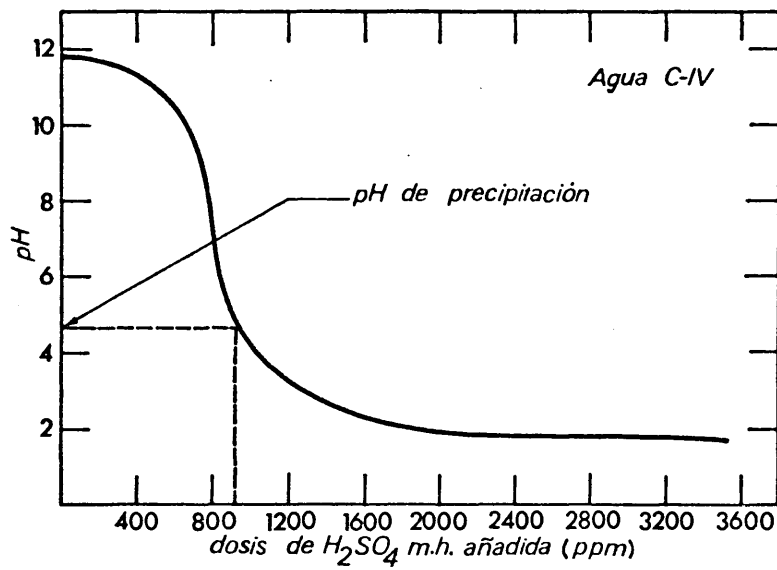


FIG. 6.6. b. - Curva de valoración del agua C-IV con H_2SO_4

A la vista de la variación que experimentan las características contaminantes de las aguas ensayadas, en función de la intensidad del tratamiento con ácido (pH final alcanzado), puede establecerse la dosis óptima de reactivo, teniendo en cuenta consideraciones de índole económica.

Aun cuando un tratamiento de depuración de aguas residuales no suele ser económicamente rentable sino socialmente necesario, dentro de esta necesidad pueden y deben establecerse las condiciones de operación más favorables, desde el punto de vista económico, capaces de asegurar el grado de limpieza fijado para las aguas en cuestión.

En el presente caso, se centrará la discusión sobre una cualquiera de las aguas ensayadas (F-III), teniendo en cuenta que lo que se diga para ella es igualmente aplicable a las demás.

El tratamiento de coagulación propuesto reduce la D. Q. O. del agua en cuestión de 2.240 a 913 ppm, al separar la mayor parte del colóide lignínico, a un pH=4. Si se aumenta la dosis de ácido, hasta llegar a un pH=3, el valor de la D. Q. O. es de 897 ppm y 867 ppm si el pH final es 2 (tabla 6.5.). La disminución importante se produce, por consiguiente, para el pH al que comienza la coagulación; para alcanzar dicho valor de pH es necesario añadir al agua F-III 985 ppm de H_2SO_4 (tabla 6.18).

El coste medio, en cuanto a reactivo se refiere, por cada kilogramo de D. Q. O. eliminada es, por tanto, considerando un precio de --- 2 ptas/Kg para el H_2SO_4 :

$$c = \frac{985 \cdot 2}{2.240 - 913} = 1,5 \text{ ptas/Kg de D. Q. O. eliminada.}$$

Para llegar a un valor de pH = 3, la dosis de ácido necesaria es de 1.274 ppm de H_2SO_4 ; el coste marginal para pasar de pH=4 a pH=3 es, por tanto:

$$c_m = \frac{(1.274 - 985) \cdot 2}{913 - 897} = 36 \text{ ptas/Kg de D. Q. O. eliminada,}$$

muy superior al coste medio anterior.

Análogamente, si el valor de pH alcanzado fuese igual a 2, se ría preciso añadir una dosis de 2.117 ppm de H_2SO_4 , con lo que el coste - marginal para pasar de pH=3 a pH=2 sería:

$$c_m = \frac{(2.117 - 1.274) \cdot 2}{897 - 867} = 56,2 \text{ ptas/Kg de D. Q. O. eliminada.}$$

La misma discusión puede hacerse en cuanto al color y al res_ to de las propiedades contaminantes medidas se refiere.

Los costes de tratamiento por metro cúbico de agua F-III, en - cuanto a ácido se refiere, serían:

$$0,985 \cdot 2 = 2 \text{ ptas para pH final} = 4$$

$$1,274 \cdot 2 = 2,5 \quad \text{"} \quad = 3$$

$$2,177 \cdot 2 = 4,3 \quad \text{"} \quad = 2 \quad ,$$

sin que este aumento suponga una reducción significativa de las caracterís_ ticas contaminantes del agua tratada.

Téngase en cuenta, además, que cuanto menor sea el valor de pH alcanzado, mayores serán los costes de neutralización, a parte de otras consideraciones técnicas (materiales de construcción, conservación del - sistema de tratamiento, posibles riesgos, etc).

La dosis óptima de ácido la marca, pues, el valor más alto de pH al que sea posible la coagulación y floculación del coloide lignínico di_ suelto; en dicho valor influyen, como se verá a continuación, el contenido en materia lignínica de las aguas y el tiempo que las mismas permanezcan almacenadas antes de recibir el tratamiento con ácido.

6.1.4. - Estudio sobre el pH de coagulación

La determinación del valor más alto de pH al que tiene lugar la formación prácticamente inmediata de flóculos del coloide lignínico disuelto en las aguas ensayadas, se llevó a cabo en las siguientes condiciones: Adición de H_2SO_4 hasta alcanzar el pH deseado y agitación moderada por espacio de 15 minutos, transcurridos los cuales la muestra se deja en reposo durante otros 15 minutos; procediendo por aproximaciones sucesivas se puede llegar a establecer el valor de pH anteriormente citado (pH_i), para el cual ya se observa la aparición de un precipitado cuantitativamente importante en el seno de una fase líquida de coloración muy inferior a la del agua inicial. (*).

Los resultados obtenidos para las diferentes aguas ensayadas pueden verse en la tabla 6.19.

TABLA 6.19. - pH de coagulación (pH_i) para cada una de las aguas ensayadas

Agua	pH_i	Agua	pH_i
F-I	4,10	C-I	4,60
F-II	4,00	C-II	4,70
F-III	4,00	C-III	4,55
F-IV	4,20	C-IV	4,70
F-V	4,10	C-V	4,85
F-VI	4,00		

(*) El valor de pH_i se refiere al correspondiente a la aparición en el agua de flóculos sedimentables; con anterioridad a esta circunstancia, en un intervalo de aproximadamente 0,5 unidades de pH, puede observarse la formación de turbiedad que persiste después de filtrar el agua, por lo que no se ha considerado como un auténtico precipitado separable - de la fase líquida.

Se observa que las aguas del tipo C precipitan a valores de pH ligeramente superiores a los correspondientes a las del tipo F.

Los resultados corresponden a ensayos efectuados durante el primer día de existencia de cada una de las aguas.

6.1.4.1. - Influencia del contenido en materia lignínica sobre el valor de pH_i .

Dado que el método de tratamiento propuesto elimina del agua la mayor parte de la materia lignínica, parece lógico pensar que su concentración condicione de alguna manera el valor de pH al que comienza el proceso de coagulación y floculación.

Para comprobar esta hipótesis, se determinó el valor de pH_i para cada una de las aguas ensayadas, variando en ellas la concentración inicial por sucesivas diluciones con agua destilada.

Es paso previo, pues, la determinación del contenido inicial de cada agua en sustancias de naturaleza lignínica. Dicha determinación - puede llevarse a cabo por espectrofotometría ultravioleta, determinando la absorbancia de cada muestra a $280 m\mu$ (14) o siguiendo un procedimiento similar al empleado para el análisis de lignina en la madera (73).

El primer método exige la preparación previa de un patrón de lignina de la especie maderable correspondiente al agua residual ensayada en cada caso, para establecer la necesaria relación absorbancia - concentración de lignina; la absorbancia que a $280 m\mu$ presentan algunos de los compuestos no lignínicos disueltos en las aguas estudiadas hace que la anterior relación no sea tan cierta para ellas.

En el presente trabajo se ha elegido el segundo método consistente en extraer una muestra de 200 ml del agua residual correspondiente con 200 ml de benceno (30 minutos de agitación y 10 horas de reposo, en embudo de decantación), con lo que se eliminan las pequeñas cantidades de grasas y aceites esenciales que pudiera contener el agua, después de lo cual

se tratan 100 ml de ésta con H_2SO_4 del 72%, lo que produce la coagulación de la lignina disuelta; la muestra se somete a calefacción a reflujo en un baño de agua a ebullición, por espacio de 4 h y, una vez enfriada, se pasa varias veces a través de una placa filtrante de vidrio del nº 4 y se pesa el precipitado después de secarlo en la estufa a 105 °C, expresando la pesada en miligramos de materia lignínica por litro de agua residual (*).

A fin de minimizar los posibles errores en los resultados, los análisis de lignina se llevaron a cabo con aguas de concentración superior a las ensayadas en el presente trabajo, es decir, partiendo de la lejía concentrada inicial correspondiente, se prepara, por dilución al 20% (20 partes de lejía negra inicial más 80 de agua destilada), la lejía intermedia, -- con la que se realiza la determinación del lignina, la cual se diluye posteriormente al 10% (10 partes de lejía intermedia más 90 de agua destilada) para obtener el agua residual final (F-I, C-I, etc.) objeto de los diferentes ensayos. El contenido en lignina de cada una de las aguas ensayadas -- será, pues, la décima parte del correspondientes a la lejía empleada en el análisis en cuestión.

En realidad, por el procedimiento descrito no precipita la fracción lignínica de bajo peso molecular, pero el error debido a esta causa, además de ser cuantitativamente pequeño, no es conceptualmente importante, ya que estos compuestos lignínicos altamente degradados no son afectados por el tratamiento de coagulación propuesto y, por consiguiente, no parece en principio que una cantidad mayor o menor de los mismos en el agua residual pueda influir en el valor de pH_i .

Los resultados del análisis de lignina para cada una de las -- aguas ensayadas se exponen a continuación en la tabla 6.20.

(*) Dado que la concentración es relativamente baja se pueden identificar miligramos por litro y partes por millón (ppm).

TABLA 6. 20. - Concentración de lignina en las aguas en sayadas

Agua	Contenido en lignina (ppm)	Agua	Contenido en lignina (ppm)
F-I	894	C-I	989
F-II	861	C-II	1.113
F-III	952	C-III	943
F-IV	1.091	C-IV	1.040
F-V	1.416	C-V	1.224
F-VI	1.158		

Puede observarse que estos valores son ligeramente superiores a los correspondientes a materia orgánica precipitada, recogidos en la tabla 6. 2. , lo que parece lógico, ya que, aunque lo que precipita en ambos casos es materia lignínica, las condiciones del método analítico son más favorables para la coagulación y floculación de la misma.

Partiendo de cada una de las aguas F y C ensayadas, se prepararon muestras con contenidos en lignina decrecientes, por dilución con agua destilada (*), y se determinó el valor de pH_i para cada una de ellas, en las condiciones experimentales descritas al comienzo del apartado 6. 1. 4.

Las tablas 6. 21. a y b recogen los resultados obtenidos , indicándose en cada caso el agua de partida para la preparación de las muestras; C_L representa el contenido en materias de naturaleza lignínica.

(*) Las diluciones empleadas fueron: 1/1, 5, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 y 1/6 (las dos últimas no en todos los casos).

BLA 6. 21. a. - pH de coagulación (pH_i) frente a la concentración de materia lignínica (C_L), para las aguas F

Agua F-I		Agua F-II		Agua F-III		Agua F-IV		Agua F-V		Agua F-VI	
C_L (ppm)	pH_i	C_L	pH_i	C_L	pH_i	C_L	pH_i	C_L	pH_i	C_L	pH_i
894	4,10	861	4,00	952	4,00	1.091	4,20	1.416	4,10	1.158	4,00
596	3,80	574	3,85	635	3,80	725	3,95	944	3,50	772	3,35
447	3,60	430	3,45	476	3,60	545	3,70	708	3,20	576	3,10
298	3,45	287	3,30	317	3,30	364	3,55	354	2,95	289	2,85
223	3,25	215	3,20	238	3,25	273	3,40	236	2,80	232	2,65
						182	3,25				

BLA 6. 21. b. - pH de coagulación (pH_i) frente a la concentración de materia lignínica (C_L), para las aguas C

Agua C-I		Agua C-II		Agua C-III		Agua C-IV		Agua C-V	
C_L	pH_i	C_L	pH_i	C_L	pH_i	C_L	pH_i	C_L	pH_i
989	4,60	1.133	4,70	943	4,55	1.040	4,70	1.224	4,85
659	4,45	755	4,50	629	4,20	693	4,50	816	4,40
494	4,30	566	4,15	471	3,95	520	4,25	612	4,10
330	3,90	378	3,85	314	3,70	347	3,90	408	3,90
247	3,70	227	3,70	236	3,55	260	3,75	281	3,70
198	3,60					208	3,60	204	3,60

En principio, la correlación entre pH_i y C_L se estableció para los datos correspondientes a cada una de las aguas por separado, obteniéndose en todos los casos funciones lineales cuyas pendientes y ordenadas - en el origen recoge la tabla 6. 22., junto con el coeficiente de correlación correspondiente.

ción (pH_i) y la concentración de materia lignínica (C_L), para cada una de las aguas ensayadas

Agua	Pendiente $\cdot 10^3$ (u pH/ppm lignina)	Ordenada en el origen (u pH)	Coefficiente de correlación
F-I	1,21	3,04	0,990
F-II	1,31	2,94	0,965
F-III	1,10	3,01	0,976
F-IV	1,03	3,13	0,988
F-V	1,08	2,52	0,993
F-VI	1,37	2,36	0,991
C-I	1,31	3,46	0,941
C-II	1,17	3,47	0,974
C-III	1,41	3,26	0,995
C-IV	1,34	3,43	0,966
C-V	1,22	3,37	0,998

Puede observarse que, así como los valores de las pendientes están bastante próximos entre sí, los de las ordenadas en el origen parecen indicar la existencia de 4 funciones lineales diferentes: una para las aguas F-I a F-IV, otra para la F-V, una tercera para la F-VI y una cuarta para las cinco aguas de la serie C. Precisamente a cada uno de estos grupos corresponde una especie maderable diferente: Fagus sylvática para el primero, Eucalyptus rostrata para el segundo, Eucalyptus dalrympleana para el tercero y Pinus sylvestris para el cuarto.

Como ya se indicó, la composición química de la lignina varía de unas especies a otras y esta circunstancia bien pudiera tener alguna influencia en el valor de pH_i , sin descartar la posibilidad de que las diferencias observadas en los citados valores de pH_i , para uno u otro grupo de aguas, se deban a la presencia de compuestos que retarden o favorezcan el proceso de coagulación.

Reparando en los dos grupos principales se han reunido, por una lado, los datos correspondientes a las aguas F-I a F-IV (lignina de especie frondosa típica) y, por otro, los obtenidos para las C (lignina de conífera típica).

Los primeros se ajustan a una recta de pendiente = $1,14 \cdot 10^{-3}$ u pH/ppm lignina y ordenada en el origen = 3,04 u pH, con un coeficiente de correlación de 0,970, y los segundos a otra pendiente = $1,26 \cdot 10^{-3}$ u pH/ppm lignina y ordenada en el origen = 3,41 u pH, con un coeficiente de correlación de 0,962.

La representación gráfica de estas dos funciones con los puntos experimentales correspondientes puede verse en la figura 6.7.

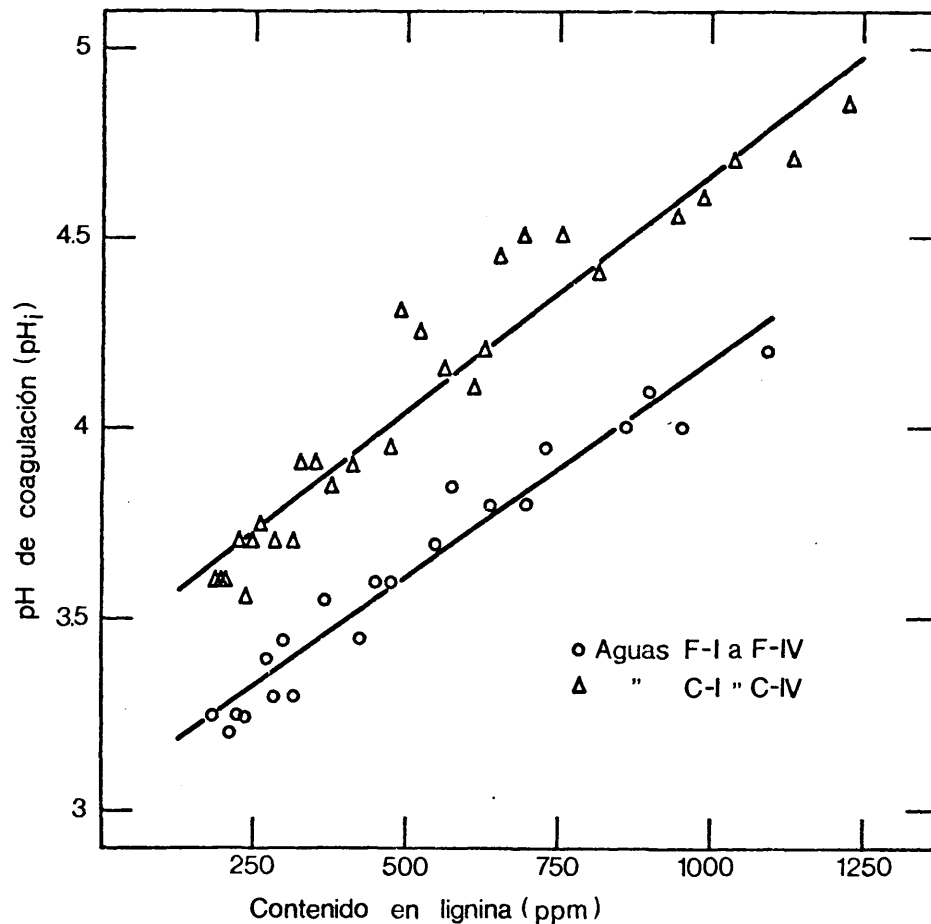


FIG. 6.7. - Variación del pH de coagulación (pH_i) con la concentración de materia lignínica (C_L)

Resumiendo, pues, la influencia de la concentración de lignina sobre el valor del pH de coagulación, puede expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

Aguas F-I a F-IV (especie maderable: Fagus sylvática):

$$\text{pH}_i = 3,04 + 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot C_L$$

Aguas C-I a C-V (especie maderable: Pinus sylvestris):

$$\text{pH}_i = 3,41 + 1,26 \cdot 10^{-3} \cdot C_L ,$$

válidas, en principio, en el intervalo de concentraciones ensayado (C_L 200 - 1.300 ppm de lignina, determinada según el procedimiento analítico descrito); dicho intervalo cumple ampliamente los valores que pueden presentar los efluentes residuales del tipo Aguas III de una fábrica de pasta al sulfato.

Los valores de pH_i de este apartado corresponden al primer día de existencia del agua residual, con lo que se mantiene constante la otra variable (tiempo de almacenamiento), que se presume influye en el valor de pH_i y cuya influencia se estudia en el apartado que sigue.

6.1.4.2. - Influencia del tiempo de almacenamiento del agua residual en el valor de pH_i :

La presencia, en las aguas, de cantidades residuales de los reactivos empleados en el ataque de la madera (NaOH , Na_2S), debe dar lugar a una lenta degradación de las cadenas del polímero lignínico en disolución, circunstancia que puede influir en el valor de pH_i al hacer más difícil el proceso de coagulación y floculación del coloide. Por otra parte, la acción de la luz y el contacto con el aire parecen modificar en cierta medida algunas de las características de las aguas residuales estudiadas.

Se pensó, pues, estudiar la influencia que en el valor del pH de coagulación pudiera tener el tiempo que las aguas residuales en cuestión permanezcan almacenadas antes de recibir el tratamiento de depuración propuesto.

Para ello se determinó el valor de pH_i para cada una de las aguas de las series F y C, casi inmediatamente de ser obtenidas y transcurridos 1, 2, 3, 4 y 5 días después de su preparación.

Las concentraciones de lignina en cada una de las aguas ensayadas se mantuvieron fijas en los valores dados en la tabla 6.20, a fin de poder estudiar la influencia de la variable tiempo aisladamente.

En el tiempo que duraron estos ensayos, la fracción de agua residual reservada para los mismos se almacenó en un vaso de precipitados de 4 l de capacidad, expuesta a la acción de la luz y al contacto con el aire, reponiendo con agua destilada las pequeñas pérdidas por evaporación, a fin de evitar variaciones en la concentración.

La tabla 6.23 recoge los resultados obtenidos.

TABLA 6.23. - pH de coagulación (pH_i) frente al tiempo de almacenamiento, para cada una de las aguas ensayadas

Tiempo de almacenamiento (d)	pH_i										
	F-I	F-II	F-III	F-IV	F-V	F-VI	C-I	C-II	C-III	C-IV	C-V
0	4,10	4,00	4,00	4,20	4,10	4,00	4,60	4,70	4,55	4,70	4,85
1	3,95	3,75	3,80	3,95	3,60	3,75	4,45	4,45	4,25	4,45	4,55
2	3,60	3,50	3,50	3,70	3,10	3,40	4,30	4,40	4,20	4,35	4,45
3	3,35	3,30	3,25	3,40	2,70	3,20	4,25	4,25	4,10	4,25	4,30
4	3,25	3,15	3,20	3,25	2,50	2,95	4,15	4,15	4,00	4,10	4,25
5	3,10	3,10	3,10	3,20	2,35	2,75	4,00	4,05	3,90	4,00	4,15

Para cada una de las aguas ensayadas, los datos se ajustan a sendas funciones lineales cuyas respectivas pendientes, ordenadas en el origen y coeficientes de correlación pueden verse en la tabla 6.24.

TABLA 6.24. - Parámetros de la correlación lineal entre el pH de coagulación (pH_i) y el tiempo de almacenamiento, para cada una de las aguas ensayadas.

Agua	Pendiente u pH/día	Ordenada en el origen (u pH)	Coefficiente de correlación
F-I	-0,21	4,08	-0,984
F-II	-0,19	3,93	-0,980
F-III	-0,19	3,94	-0,972
F-IV	-0,21	4,14	-0,981
F-V	-0,36	3,95	-0,976
F-VI	-0,25	3,97	-0,996
C-I	-0,11	4,57	-0,991
C-II	-0,12	4,64	-0,983
C-III	-0,12	4,46	-0,964
C-IV	-0,13	4,64	-0,987
C-V	-0,13	4,75	-0,963

La figura 6.8 muestra la representación gráfica de los datos correspondientes a las aguas F-I, F-IV, C-I y C-III.

La correlación obtenida entre el pH de coagulación y el tiempo es, en todos los casos, del tipo:

$$pH_i = pH_{0i} - m \cdot t$$

En efecto, puede observarse que el valor de la ordenada en el origen de cada una de las funciones coincide prácticamente con el pH de coagulación correspondiente a $t=0$ (pH_{0i}), como era de esperar, ya

mo se vio en el apartado anterior, del contenido en materia lignínica,

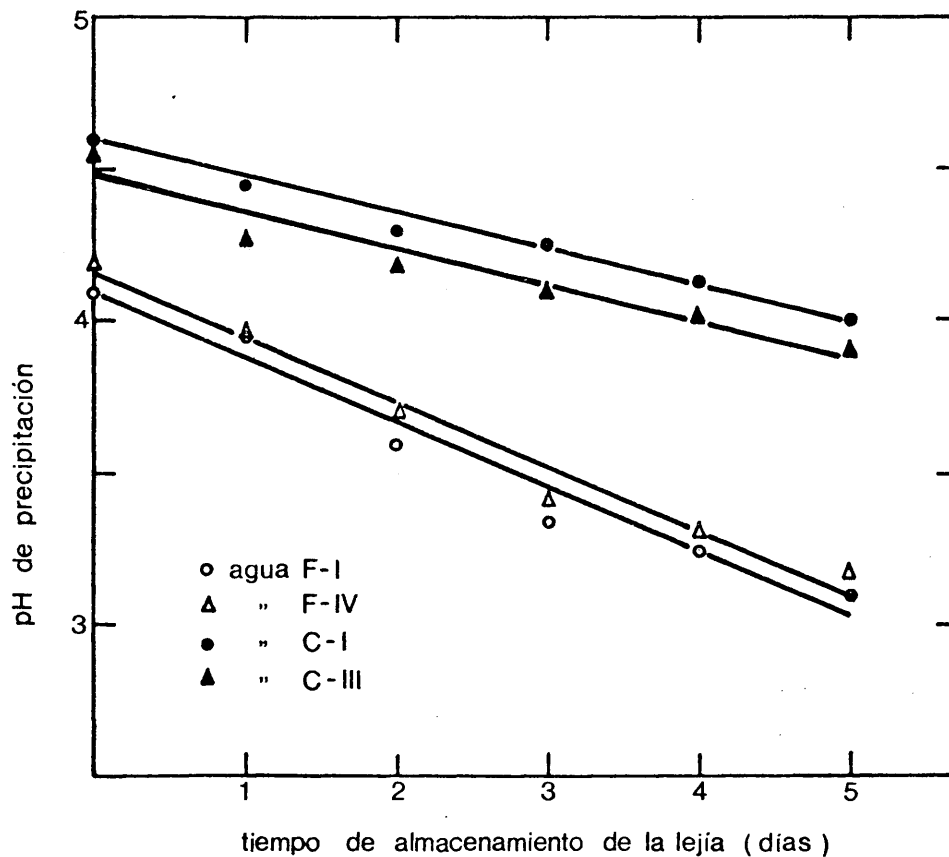


FIG. 6. 8. - Variación del pH de coagulación (pH_i) con el tiempo

La pendiente marca la disminución diaria que experimenta el valor del pH de coagulación en cada una de las aguas ensayadas. Observando los valores de las pendientes, recogidos en la tabla 6. 24, parece clara, de nuevo, la existencia de los cuatro grupos indicados en el apartado anterior.

Para los dos más importantes, aguas F-I a F-IV y aguas C-I a C-V, pueden darse como valores medios de las pendientes, $-0,20$ y $-0,12$ u pH/día respectivamente, diferencia muy ligera, como puede verse.

ción y floculación, con el tiempo de almacenamiento del agua residual, puede, pues, expresarse mediante las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{pH}_i &= \text{pH}_{0i} - 0,20 \cdot t, & \text{para las aguas F-I a F-IV y} \\ \text{pH}_i &= \text{pH}_{0i} - 0,12 \cdot t & \text{" C-I a C-V} \\ & & \text{(t en días)} \end{aligned}$$

Estas ecuaciones en principio son válidas cuando el contenido en lignina del agua no difiere mucho de los valores dados en la tabla 6.20 para las aguas ensayadas. Para concentraciones sensiblemente más bajas, el valor de pH_{0i} es inferior, como se vio en el apartado anterior, y probablemente también lo sea el descenso diario de pH_i (pendiente), ya que las variaciones de pH son tanto más pequeñas cuanto más baja es la zona de valores en que tienen lugar (*).

No obstante, experimentos realizados con las aguas F-II, F-III, C-II y C-III revelan que el descenso del valor de la pendiente no es tan importante; en efecto, diluyendo a la mitad las cuatro aguas citadas, con lo que los contenidos en lignina de las mismas quedan en 430, 476, 566 y 471 ppm, respectivamente (valores ya relativamente bajos para lejías residuales del tiempo Aguas III), se obtuvieron los siguientes valores de pH_i , después de mantenerlas almacenadas por espacio de 5 días:

2,80	para el agua	F-II	(**)
2,90	"	F-III	
3,60	"	C-II	
3,50	"	C-III	

(*) Obsérvese, sin embargo, como para las aguas F es mayor que para las C la variación diaria de pH_i , a pesar de que las últimas coagulan en una zona ligeramente más alta de valores de pH.

(**) Se trata en realidad de las aguas indicadas diluidas a la mitad.

blas 6. 21 ay b):

3,45	para el agua	F-II
3,60	"	F-III
4,15	"	C-II
3,95	"	C-III

La variación diaria media de pH_i resulta:

$$\frac{3,45 - 2,80}{5} = 0,13 \text{ u pH, para el agua F-II}$$

$$\frac{3,60 - 2,90}{5} = 0,14 \quad " \quad \text{F-III}$$

$$\frac{4,15 - 3,60}{5} = 0,11 \quad " \quad \text{C-II}$$

$$\frac{3,95 - 3,50}{5} = 0,09 \quad " \quad \text{C-III,}$$

valores que comparados con los recogidos en la tabla 6. 24 para estas mismas aguas, muestran la ligerísima diferencia existente entre ellos.

6. 1. 5. - Separación del precipitado obtenido

El precipitado formado en las aguas ensayadas, tras la adición de ácido, es de naturaleza coloidal y difícil filtración, que se hace muy lenta una vez formada una delgada capa de sólido sobre la superficie del filtro; esta circunstancia, unida al elevado caudal de aguas residuales del tipo Aguas III que produce una fábrica mediana de pasta al sulfato, excluye la filtración como método de separación del precipitado en cuestión.

Tampoco cabe pensar en la centrifugación, sino para concentrar los lodos separados en una primera etapa por otro procedimiento, ya que la concentración de sólidos coagulados en las aguas ensayadas, aproximadamente igual a 1 g/l (tabla 6. 2), es muy baja para un centrífuga industrial; a mayor abundamiento, la circunstancia antes aludida en cuanto al elevado caudal de agua residual, haría necesario el em-

supone una fuerte inmovilización de capital.

La separación del precipitado lignínico debe llevarse a cabo, por tanto, en una primera etapa, por sedimentación.

Los correspondientes ensayos de laboratorio se realizaron en probetas de 350 mm de altura y 65 mm de diámetro, llenas hasta una altura de 300 mm con la muestra correspondiente en cada caso, una vez provocada la formación de los flocúlos por el procedimiento descrito al comienzo del apartado 5.5.

La primera observación, en cuanto a la velocidad de sedimentación se refiere, la constituye el hecho de que el pH apenas influye sobre la misma (*), excepto para los valores más próximos a pH_i , a los que dicha velocidad es precisamente más elevada, sobre todo al principio; esto, unido a las consideraciones apuntadas en el apartado 6.1.3, aconseja llevar a cabo el proceso de coagulación y floculación a valores de pH lo más cercanos posible al citado pH_i .

La tabla 6.25 recoge los resultados obtenidos en los ensayos de sedimentación, todos ellos a $pH=4$, para las distintas aguas residuales.

Como puede verse, dichos resultados no difieren apreciablemente entre sí, por lo que, para fijar las características del sedimentador necesario, se utilizarán los valores medios recogidos en la última columna, cuya representación gráfica puede verse en la figura 6.9.

(*) Se entiende que se trata de valores de pH a los que tiene lugar la formación de precipitado

el precipitado sedimentable y el líquido clarificado, con el tiempo

Agua t(min)	h (mm)							Valor medio de h
	F-I	F-II	F-III	F-IV	F-V	F-VI	F-VII	
0	300	300	300	300	300	300	300	300
5	265	250	258	252	265	250	262	257
15	150	130	153	140	133	130	147	140
30	90	85	95	85	81	84	94	88
45	72	69	76	71	66	70	80	72
60	62	60	69	58	57	60	68	62
120	50	50	55	50	48	53	57	52
180	45	45	48	45	43	47	52	46
∞ (*)	30	28	30	30	28	30	30	29

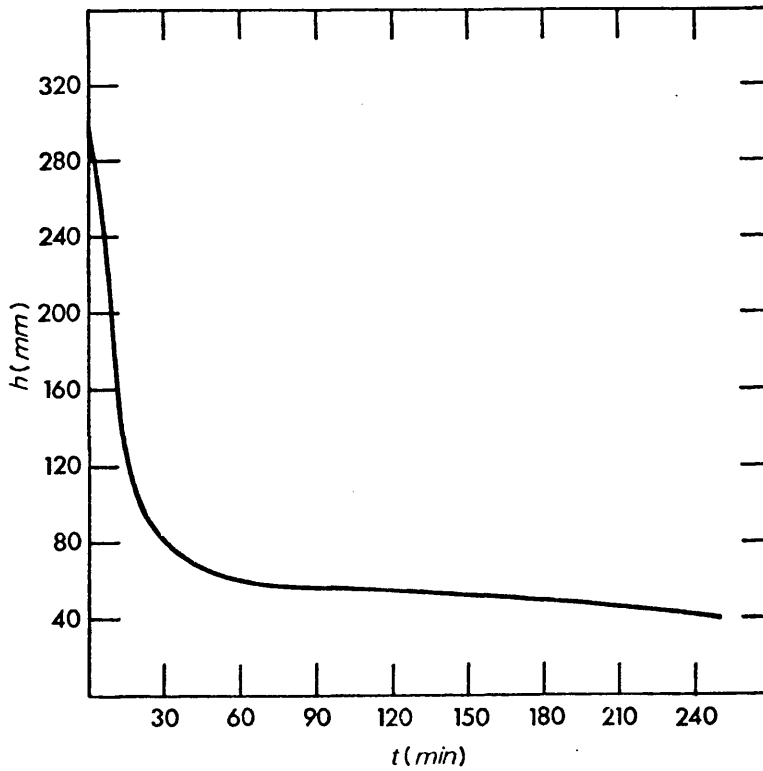


FIG. 6. 9. - Curva de sedimentación media obtenida

(*) 24 h.

presión:

$$A = \frac{S_o}{v \cdot \rho_L} \left(\frac{1}{C_o} - \frac{1}{C_u} \right),$$

en la que A representa el área en metros cuadrados, S_o el caudal de sólidos sedimentables en kilogramos/hora, v la velocidad de sedimentación en metros/hora, ρ_L la densidad del líquido en kilogramos/metro cúbico, C_o la concentración de sólidos sedimentables en la corriente de alimentación y C_u la correspondiente a los fangos a la salida del sedimentador, ambas en kilogramos de sólido/kilogramo de líquido.

En el presente caso:

$$C_o \approx 10^{-3} \text{ Kg sólido/Kg líquido}$$

$$\rho_L \approx 1.000 \text{ Kg/m}^3$$

$$S_o \approx 170 \text{ Kg/h;}$$

en efecto, el caudal de aguas residuales de una fábrica de pasta al sulfato que produzca 400 Tm de pasta/día, puede estimarse en:

$$\frac{400 \text{ Tm pasta}}{\text{día}} \cdot \frac{100 \text{ m}^3 \text{ agua residual}}{\text{Tm pasta}} = 40.000 \text{ m}^3/\text{día},$$

de los cuales aproximadamente el 10%, 4.000 m³/día, corresponden a Aguas III, lo que supone un caudal horario de 4.000/24 \approx 170 m³/h; como la cantidad precipitada en estas aguas al añadir H₂SO₄ es aproximadamente de 1 g/l (tabla 6.2), queda para S_o el valor antes indicado de 170 Kg/h.

El valor de v en la zona de sedimentación puede calcularse a partir del tramo recto de la curva representada en la figura 6.9:

$$v = \frac{300 - 140}{15} = 10,66 \text{ mm/min} <> 0,64 \text{ m/h;}$$

como puede verse, se trata de un proceso relativamente lento.

C_u se calcula a través de los datos experimentales, mediante la expresión:

como C_0 y h_0 se conocen, queda:

$$C_u = 10^{-3} \cdot 300/h_u$$

En la figura 6.9. puede verse como a partir de unos 60 minutos, la variación de h es muy lenta; sin embargo, para este tiempo, $h = 62$ mm, con lo que:

$$C_u = 10^{-3} \cdot 300/62 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ Kg sólido/Kg de líquido} \approx 0,5\%, \text{ valor excesivamente bajo.}$$

Fijando para C_u un valor de al menos 7 veces C_0 (0,7% ó 7Kg de sólido/Kg de líquido, en este caso):

$$h_u = \frac{10^{-3} \cdot 300}{7 \cdot 10^{-3}} = 43 \text{ mm,}$$

a la que corresponde un tiempo de 225 min en la figura 6.9.

Con estos datos, el área resulta:

$$A = 227,6 \approx 230 \text{ m}^2,$$

que se consigue con un sedimentador circular de $17,11 \approx 17,5$ m de diámetro ($A = 240 \text{ m}^2$).

La altura del sedimentador conviene desglosarla en 4 sumandos:

- Inclinación del fondo
- Capacidad de almacenamiento de lodos
- Sumersión de la alimentación
- Altura de la zona de compresión

La suma de las tres primeras suele aproximarse a 1,5 m; en cuanto a la altura de la zona de compresión, se calcula dividiendo su volumen por el área del sedimentador. El volumen se calcula como suma de los volúmenes ocupados por los sólidos y el líquido.

$$V = \frac{S_0(t_u - t_c)}{\rho_S} + \frac{S_0}{\rho_L} \int_{t_c}^{t_u} \frac{1}{C} dt,$$

en la que ρ_S representa la densidad del sólido en kilogramos/metro cúbico y t_c el tiempo crítico, a partir del cual sólo existe la zona de compresión.

La determinación de t_c se efectúa gráficamente, representando los valores del cociente $h - h_\infty / h_0 - h_\infty$ frente al tiempo; dichos valores y su representación gráfica pueden verse en la tabla 6. 26 y en la figura 6. 10 respectivamente.

TABLA. 6. 26. - Valores del cociente $h - h_\infty / h_0 - h_\infty$ frente al tiempo

t(min)	$h - h_\infty / h_0 - h_\infty$
0	1,00
5	0,84
15	0,41
30	0,22
45	0,16
60	0,12
120	0,08
180	0,06
240	0,04

La construcción gráfica es la siguiente: se prolonga la rama horizontal de la curva (figura 6. 10), hasta que corte al eje de ordenadas en A, se determina el punto medio del segmento AB, desde dicho punto, E, se traza una paralela al eje de abscisas, hasta que corte a la curva en F, y desde este punto se lleva una paralela al eje de ordenadas, hasta cortar al de abscisas, quedando así determinado el valor de t_c .

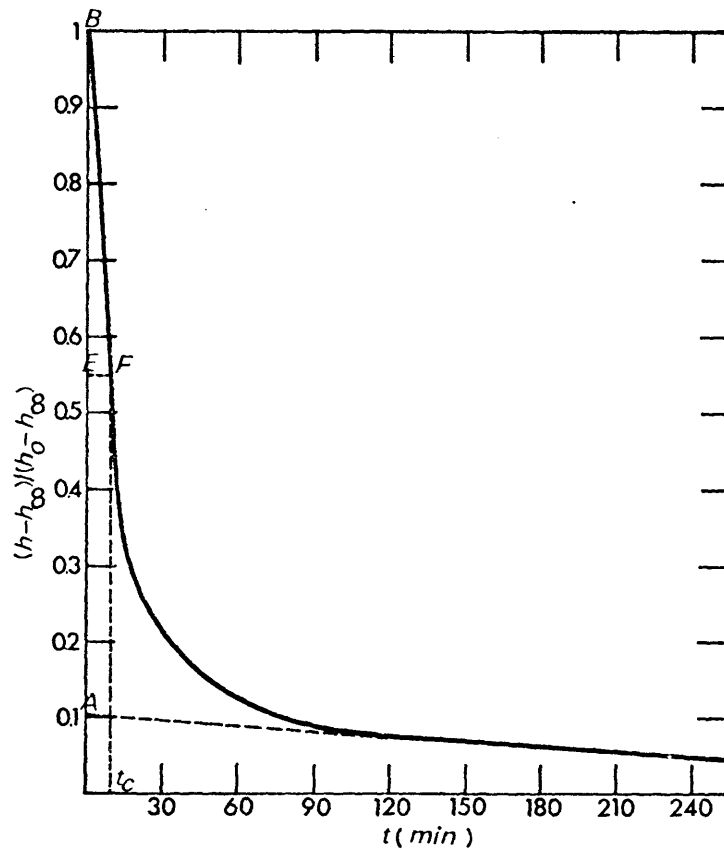


FIG. 6. 10. - Representación gráfica de los valores de $h - h_{\infty}/h_0 - h_{\infty}$ frente al tiempo. Determinación de t_c

En este caso, $t_c = 9$ min ; por tanto

$$V = \frac{170 \cdot (225 - 9)}{1.000 (*) \cdot 60} + \frac{170}{1.000 \cdot 60} \int_9^{225} \frac{1}{C} dt$$

Para el cálculo de la integral basta representar los valores de $1/C$ frente a t y calcular el área bajo la curva entre $t_1 = 9$ y $t_2 = 225$ min.

(*) La densidad del sólido se ha tomado igual a la del líquido; en realidad, debe ser ligeramente superior, aunque se trata de un sólido -- muy poco denso; en cualquier caso el error puede despreciarse ya -- que, como se verá, el primer sumando apenas representa el 0,5% -- del volumen total de la zona de compresión.

te la expresión:

$$C = C_0 \cdot h_0/h$$

La tabla 6.27 recoge los valores de $1/C$ frente al tiempo; la representación gráfica de dichos valores puede verse en la figura 6.11.

TABLA 6.27. - Valores de $1/C$ frente al tiempo

Tiempo (min)	$1/C$ (Kg líq/Kg sól)
0	1.000
5	857
15	467
30	293
45	240
60	207
120	173
180	153
240	133

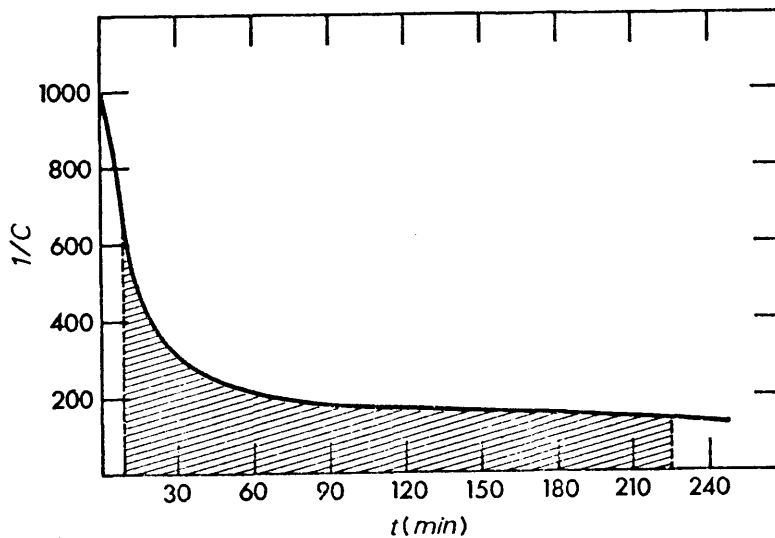


FIG. 6.11. - Representación gráfica de los valores de $1/C$ frente al tiempo. Cálculo de la integral

El valor de la integral resulta igual a 44.770 Kg líq · min/

Kg sól, con lo que:

$$V = 0,61 \cdot 125,65 = 127,3 \text{ m}^3$$

La altura de la zona de compresión será, por tanto:

$$H_1 = 127,3/240 = 0,53 \text{ m};$$

con lo que la altura total del sedimentador resulta:

$$H = 1,50 + 0,53 \approx 2 \text{ m}$$

Con esta altura, el tiempo de retención es inferior al necesario para alcanzar una concentración de 0,7% que, como se ha indicado es de 225 min; por tanto la altura del sedimentador ha de ser:

$$H = 170 \cdot 225 / 240 \cdot 60 = 2,66 \approx 2,70 \text{ m};$$

se construirá de 3 m de altura.

El caudal de líquido claro a la salida del sedimentador será:

$$Q = Q_0 \cdot (h_0 - h_u) / h_0 = 170 \cdot (300 - 43) / 300 = 146 \text{ m}^3/\text{h},$$

lo que supone una velocidad ascensional de $146/240 = 0,61 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$

El caudal de líquido claro, por cada metro de rebosadero, resulta:

$$\frac{146}{3,14 \cdot 17,5} = 2,66 \text{ m}^3/\text{m}/\text{h}$$

Finalmente, el caudal de lodos valdrá:

$$170 - 145,6 = 24,4 \approx 25 \text{ m}^3/\text{h},$$

lo que supone un 15% del caudal total que se alimenta al sedimentador.

Como ya se indicó, la concentración de sólidos en los lodos, a la salida del sedimentador, es aproximadamente de $7 \text{ Kg}/\text{m}^3$ ó 0,7%; la obtención de un lodo más concentrado supondría, para un pequeño in-

ción y, por lo tanto, del volumen del sedimentador.

El citado valor de la concentración no permite pensar con garantías en una deshidratación posterior de los lodos por centrifugación (la filtración resulta inviable dadas las características del precipitado) y, por otra parte, el caudal de lodos a la salida del sedimentador queda fuera del intervalo de valores que admiten las centrífugas industriales ($20 \text{ m}^3/\text{h}$ como máximo) por lo que para concentrar $25 \text{ m}^3/\text{h}$ serían necesarios al menos dos de estos aparatos, cada uno de los cuales puede suponer un desembolso próximo a los 6 MM de ptas. Parece, pues, necesario un espesamiento previo de los lodos a fin de lograr para los mismos un contenido en sólidos superior por lo menos al 1%, con lo que, además, se reduciría su volumen.

Los correspondientes ensayos de laboratorio, análogos a los de sedimentación pero a partir de los lodos (*) separados en esta primera etapa, indican que no se logra sino un aumento muy pequeño en la concentración de los mismos al cabo de períodos de tiempo superiores incluso a tres días, por lo que resulta necesario el empleo de algún producto que favorezca el proceso.

La adición de nuevas cantidades de H_2SO_4 , hasta alcanzar valores de pH inferiores incluso a 1, no supone mejora alguna en cuanto al espesamiento de los lodos se refiere; por su parte, el sulfato de alúmina, muestra un buen comportamiento en este sentido, pero la dosis necesaria resulta excesivamente elevada. Finalmente, se ensayó el efecto de algunos polielectrolitos comerciales, obteniéndose los mejores resultados con el producto de la casa NALCO, "Nalcolyte 670".

(*) Los lodos utilizados en las pruebas de espesamiento se obtuvieron por coagulación con H_2SO_4 de 40 l de aguas residuales preparadas a partir de las lejías negras resultantes del tratamiento de madera de la especie Fagus sylvática en las condiciones descritas en el apartado 5.1.

agua, de carácter no iónico, especialmente indicado a pHs bajos (inferiores a 6,5). Se utiliza en disolución acuosa al 0,05% (máximo 0,1%), recomendándose acero suave para el equipo de alimentación. El producto sólido no requiere precauciones especiales de manejo y puede permanecer almacenado hasta un año en tambor cerrado.

La dosis de "Nalcolyte 670" necesaria para obtener un buen espesamiento de los lodos tratados es de 20 mg de polielectrolito/l de lodos; con dosis inferiores ya se aprecia claramente la formación de floculos de tamaño superior a las finas partículas de precipitado inicial, pero, para lograr un espesamiento suficiente en un tiempo no muy elevado, se requiere la cantidad de polímero antes citada; recordando que los lodos contienen aproximadamente 7 g de sólido/litro, resulta una dosis de unos 3 Kg de polielectrolito/Tm de sólidos secos, ciertamente superior a la normal pero necesaria para conseguir el objetivo perseguido.

Dado que el caudal de lodos, con 0,7% de sólidos, que pasa del sedimentador al espesador es de $25 \text{ m}^3/\text{h}$, la cantidad diaria de sólidos secos será:

$$25 \cdot 0,007 \cdot 24 = 4,2 \text{ Tm } (*),$$

lo que supone un consumo de $4,2 \cdot 3 = 12,6 \text{ Kg}$ de polielectrolito/día, - que a un precio de 280 ptas/Kg representa un coste diario, por este concepto de:

$$12,6 \cdot 280 = 3.528 \quad 3.600 \text{ ptas,}$$

que en el caso de una fábrica de 400 Tm/día de pasta cruda al sulfato - cargaría en 9 ptas el precio del producto, que oscila alrededor de 25.000 ptas/Tm.

Tomando como base 1 m^3 de agua tratada, como el lodo que precisa la adición de polielectrolito proviene de las Agruas III y el caudal que de las mismas produce una fábrica de 400 Tm/día puede estimarse en unos $170 \text{ m}^3/\text{h}$, los costes de tratamiento, en cuanto a polielectrolitos se refiere, serán:

(*) La densidad del lodo es prácticamente igual a 1 g/cm^3

$$\frac{0,000}{170 \cdot 24} = 0,88 \approx 0,9 \text{ ptas/m}^3 \text{ de Aguas III,}$$

es decir, $0,09 \text{ ptas/m}^3$ de efluente total.

Con la dosis antes indicada de "Nalcolyte 670" se consigue reducir el volumen de los lodos a la mitad, en un tiempo de unas 8 horas; la concentración, por tanto, se duplica aproximadamente, pasando de $0,7$ a $1,4\%$ el contenido en sólidos de los mismos, con lo que pueden ser centrifugados para alcanzar un grado superior de deshidratación.

El caudal de lodos a la salida del espesador será de $25/2 \approx 13 \text{ m}^3/\text{h}$, ya francamente dentro del intervalo de valores que admiten las centrífugas industriales.

En los espesadores mecánicos, el proceso de decantación es acelerado mediante paletas que giran lentamente. La carga de sólidos varía en función de sus características; en el presente caso, dada la relativa lentitud con que tiene lugar la sedimentación de los lodos, se tomará un valor de $30 \text{ Kg de sólidos/m}^2/\text{día}$, con lo que el área del espesador resulta:

$$25 \cdot 7 \cdot 24/30 = 140 \text{ m}^2,$$

lo que supone un diámetro de $13,3 \approx 13,5 \text{ m}$ (área = 143 m^2).

Como el caudal de líquido claro es aproximadamente igual a $12 \text{ m}^3/\text{hora}$, la velocidad ascensional valdrá:

$$12/143 = 0,08 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h},$$

valor suficientemente bajo para garantizar la buena marcha del proceso.

Para un tiempo de retención de 8 h, el valor de la altura resulta:

$$25 \cdot 8/143 = 1,4 \text{ m},$$

valor excesivamente pequeño para un espesador de 10,5 m de diámetro. La altura debe ser, por lo menos, de 2 m, con lo que el tiempo de retención resulta igual a 11,5 h.

El caudal de lodos a la salida del espesador es, como ya se indicó, de $13 \text{ m}^3/\text{h}$, con un contenido en sólidos aproximadamente doble del que tiene a la entrada ($\approx 1,4 \%$ en este caso).

Estos lodos se concentran por centrifugación, para lo que basta emplear un solo aparato con capacidad para $15 \text{ m}^3/\text{h}$, pudiendo obtenerse una torta con aproximadamente un 75% de humedad, que se quemaría en el horno de cal de la fábrica o se enviaría a escombrera.

Las posibilidades de aprovechamiento de la lignina son hoy todavía reducidas, pudiendo citarse como más importantes la obtención de vainillina y aldehído siringílico, por oxidación, (4) y su empleo en el refuerzo de cauchos como sustituto de la sílice.

El efluente líquido del sedimentador pasa a las siguientes etapas del tratamiento de depuración, cuyo estadio final es la aireación junto con las Aguas I y II; sin embargo las aguas procedentes del espesador y la centrífuga conviene reciclarlas a cabeza de tratamiento. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que la eficacia de los tres aparatos fundamentales empleados en la separación del precipitado lignínico (sedimentador, espesador y centrífuga) no es del 100% .

Estas circunstancias pueden modificar los cálculos efectuados; no obstante, las variaciones son prácticamente insignificantes, ya que el caudal reciclado es muy pequeño frente al total de las Aguas III. Conviene recordar, además, que en este caso se han fijado unos valores determinados para el caudal y la concentración de las Aguas III, va

lores que pueden sufrir pequeñas oscilaciones aun dentro de la misma fábrica. No obstante, a continuación se indican las oportunas correcciones, conservando los anteriores valores para el caudal de Aguas III producido en el proceso de fabricación, $170 \text{ m}^3/\text{h}$, y para la concentración de sólidos que flocculan en las aguas en cuestión tras la adición de ácido, $1 \text{ Kg}/\text{m}^3 \approx 0,1 \%$.

En cuanto a la eficacia de los aparatos, se han tomado los valores de 90% para el sedimentador y el espesador y 85% para la centrífuga. La concentración de los lodos a la salida del sedimentador se considera, como antes, 7 veces mayor que la de las aguas entrantes, por lo que el volumen de aquéllos será prácticamente $1/7$ del de éstas.

A la salida del espesador se obtiene un lodo de concentración doble que la de entrada; por tanto, la mitad del caudal de alimentación sale como líquido clarificado, que se recicla a cabeza, y la otra mitad como lodo, que se alimenta a la centrífuga, en la que se separa una torta con aproximadamente un 25% de sólidos y un líquido que se recicla junto con el anterior.

El esquema de la nueva situación se resume en la figura -- 6. 12. En ella, las concentraciones de sólidos se refieren únicamente a los que flocculan al añadir H_2SO_4 ; los valores de A, X, Y, x, y, pueden calcularse mediante las ecuaciones siguientes:

$$\left. \begin{aligned} (170 + x + y) \cdot 0,9 \cdot 0,1 &= x \\ (170 + x + y) \cdot 0,9 \cdot 0,1 \cdot 0,15 &= y \end{aligned} \right\} \begin{aligned} x &= 19,4 \text{ Kg sól/h} \\ y &= 26,2 \quad \text{"} \end{aligned}$$

$$0,15 \cdot (A + 26,2) = 26,2 \quad A = 148,4 \text{ Kg sól/h}$$

Como la torta lleva un 25% de sólidos, el peso de la misma será:

$$148,4/0,25 = 593,6 \text{ Kg/h;}$$

suponiendo una densidad de $1,5 \text{ g/cm}^3$, el valor de B resulta:

$$593,5 / 1.300 = 0,46 \approx 0,5 \text{ m}^3/\text{h},$$

con lo que pueden calcularse los caudales X e Y:

$$\left. \begin{aligned} (170 + X + Y) / 7 &= X + Y + 0,5 \\ (170 + X + Y) \cdot 0,5 / 7 &= X \end{aligned} \right\} \begin{aligned} X &= 14,1 \text{ m}^3/\text{h} \\ Y &= 13,6 \text{ "} \end{aligned}$$

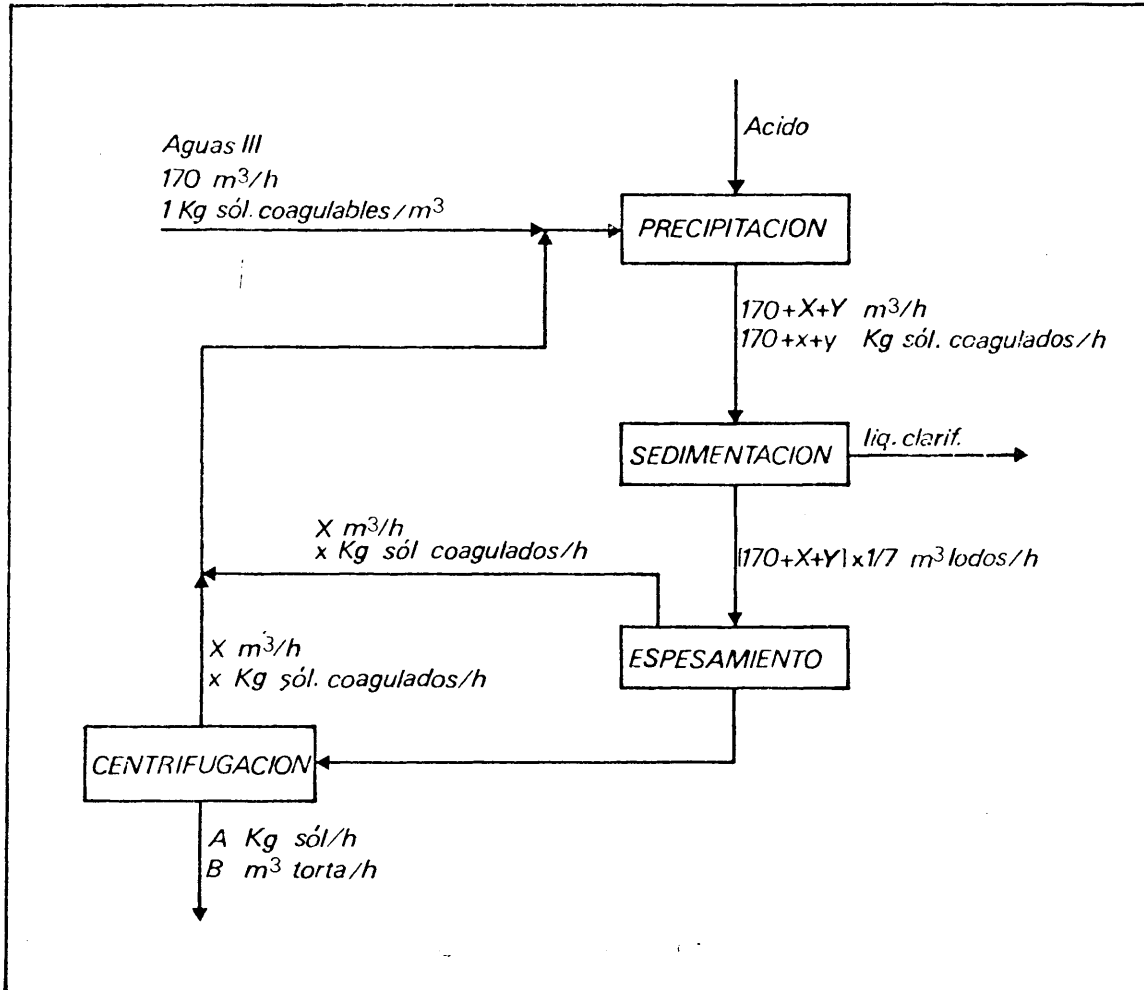


FIG. 6. 12. - Esquema del proceso de separación del precipitado formado en las Aguas III tras la adición de H_2SO_4 .

El caudal reciclado será, por tanto, de $14,1 + 13,6 \approx 28 \text{ m}^3/\text{h}$, con lo que el total queda en $170 + 28 = 198 \text{ m}^3/\text{h}$, con una concentración de sólidos coagulables de:

$$(170 + 19,4 + 26,2) / 198 = 1,09 \text{ Kg/m}^3 \approx 0,11 \%,$$

prácticamente igual al anterior.

El área del sedimentador vale ahora:

$$A = \frac{298 \cdot 1,1}{1.000 \cdot 0,64} \left(\frac{1}{1,1 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{7,7 \cdot 10^{-3}} \right) = 265 \text{ m}^2$$

con lo que resulta un diámetro de $18,3 \approx 18,5 \text{ m}$ ($A = 269 \text{ m}^2$).

Las restantes magnitudes quedan como sigue:

- Altura = 3 m (no hace falta modificarla ya que este valor se estableció antes por exceso).
- Tiempo de retención = $269 \cdot 3 / 198 = 4 \text{ h}$
- Caudal de líquido clarificado = $198 - 28 = 170 \text{ m}^3/\text{h}$
- Caudal de lodos = $198 / 7 \approx 28 \text{ m}^3/\text{h}$ (con una concentración de $0,77 \%$)
- Velocidad ascensional del líquido = $170 / 269 = 0,63 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$

Como puede verse, estos valores son prácticamente iguales a los anteriores, excepto el caudal de líquido clarificado, que ha aumentado en $24 \text{ m}^3/\text{h}$, y el diámetro del sedimentador que es ahora 1 m mayor.

En cuanto a las dimensiones del espesador, no merece la pena introducir ninguna modificación y lo mismo ocurre con los costes de tratamiento de los lodos a base de polielectrolito, calculados antes por exceso.

Finalmente, basta indicar que las aguas recicladas a cabeza de tratamiento rebajarán en cierta medida el pH inicial de las Aguas III, con lo que puede reducirse ligeramente el consumo de H_2SO_4 .

6.2. - ENSAYOS DE ADSORCION :

Como se ha visto, la aplicación del tratamiento de coagulación propuesto, a las denominadas 'Aguas III', reduce en más de 80% el color y entre el 50 y el 60%, la D. Q. O. de las mismas. No obstante, dado que el grado de contaminación inicial de estas aguas es bastante considerable, los valores absolutos de los parámetros indicados siguen siendo elevados en el efluente que resulta de esta primera etapa de tratamiento.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que las Aguas III no suponen sino un 10% del caudal residual total de una fábrica de pasta cruda al sulfato y que al mezclarlas con las I y II, después de tratadas por separado cada una de ellas, resulta un efluente mucho menos contaminado, cuyas características pueden, por otra parte, ser mejoradas con la aplicación posterior de un tratamiento biológico.

La utilización, después del tratamiento ácido, de un adsorbente adecuado puede elevar el grado de depuración alcanzado en las Aguas III, con lo que se obtendría al final, después de un tratamiento biológico, un efluente total susceptible incluso de ser reutilizado por la fábrica (*), lo cual no podría lograrse sin la etapa de adsorción, -- excepto en el caso de que los valores iniciales, del color y la D. Q. O., sobre todo, de las Aguas III fuesen bastantes inferiores a los de las aguas ensayadas en el presente trabajo.

Las posibilidades prácticas del tratamiento de adsorción -- dependerán de la capacidad del adsorbente utilizado, que impondrá la dosis a emplear, la cual marcará junto con el precio del adsorbente en cuestión, la economía del proceso.

(*) Dependiendo del contenido en sales disueltas de las Aguas I y II, quizá fuese preciso un tratamiento final de desionización parcial o ablandamiento, aunque esto no parece probable, como se verá.

Como primer paso se ha estudiado, pues, el comportamiento de cuatro adsorbentes, con diferentes superficies específicas, frente a las aguas ensayadas. Para ello se realizaron las correspondientes pruebas, mezclando los adsorbentes, pulverizados hasta un tamaño de partícula inferior a 45 micrones (87), (88), con las aguas a tratar, manteniendo la mezcla constantemente agitada, a unas 150 rpm, durante el período de contacto deseado, tras de lo cual se separan, por filtración, el sólido y el líquido, para realizar en éste los análisis necesarios. Los ensayos se realizaron a la temperatura ambiente, ya que una variación de hasta 50°C no parece ejercer una influencia sensible sobre el proceso de adsorción aplicado a aguas del tipo de las empleadas en el presente trabajo (30).

Si de los resultados obtenidos se dedujese la viabilidad del tratamiento de absorción, deberá completarse la investigación con los oportunos ensayos en columna, a escala de planta piloto por lo menos, para determinar la forma óptima de llevar a cabo el contacto sólido - líquido (por agitación, usando el adsorbente en polvo o en columna, con el adsorbente granulado). En este punto, si se utiliza carbón activo, adquiere particular importancia la regeneración del mismo, más fácil y eficaz para el granular, aunque posible también a escala industrial para el pulverizado (89), (90), (91).

Además de la capacidad del adsorbente es preciso conocer el pH al cual la eficacia de la adsorción es mayor, el tiempo de contacto necesario y, desde luego, el orden que la operación en cuestión debe ocupar dentro del esquema global del tratamiento de depuración para obtener los mejores resultados.

Como adsorbentes se han ensayado 3 tipos de carbón activo y una tierra bentonítica (tierra de Tolsa) cuyas respectivas superficies específicas se indican en la tabla 6.28.

sayados:

Absorbente	Designación	Superficie espe <u>ci</u> fíca (m ² /gr) (*)
Carbón activo 1	A-1	789
Carbón activo 2	A-2	679
Carbón activo 3	A-3	554
Tierra de Tolsa	A-4	201

En cuanto al agua residual empleada en las pruebas de adsorción, se preparó a partir de lejías negras obtenidas por cocción de madera de haya, en las condiciones descritas para todas las de las series F y C; su contenido en sólidos disueltos se indica a continuación:

Solutos totales	3.020 ppm
" volátiles	1.710 "
" fijos	1.310 "

Diversas muestras de este agua se trataron en primer lugar con 1 g/l (**) de cada uno de los adsorbentes en sayados, durante una hora y a diferentes pH (todos ellos por encima del de coagulación), observándose en todos los casos una disminución del color inferior a la obtenida mediante el tratamiento de coagulación con ácido.

La aplicación del tratamiento de adsorción a las Aguas III, antes de la coagulación del coloide lignínico en ellas disuelto, supondría el consumo de una dosis superior de un producto mucho más caro que el H₂SO₄ para lograr el mismo efecto.

(*) Determinadas en los laboratorios de Catálisis del Centro de Investigación de ENPETROL, por una variante del método BET (N₂).

(**) Esta es aproximadamente la dosis de H₂SO₄ a emplear en el proceso de coagulación.

La operación de adsorción debe llevarse a cabo, pues, si procede, después del tratamiento ácido propuesto.

El agua residual anterior se trató, por consiguiente, con H_2SO_4 hasta $pH = 4$, separando posteriormente el precipitado formado, para obtener las aguas empleadas en los ensayos de adsorción, cuyas características contaminantes más importantes recoge la tabla 6.29.

TABLA 6.29. - Características contaminantes del agua residual empleada en los ensayos de adsorción

Propiedad	Valor
D. Q. O.	1.120 ppm
D. B. O ₅	346 ppm
Color (a $pH=4$)	605 u. c.
C. E.	2,10
E. R. E.	15

La conservación de estas aguas, durante el tiempo de duración de las pruebas de adsorción, se llevó a cabo en las condiciones ya indicadas para todas las de las series F y C.

6.2.1. - Influencia del pH sobre la capacidad de los adsorbentes ensayados :

La tabla 6.30 recoge los valores obtenidos para la D. Q. O. de las aguas empleadas, después de tratarlas con 2 g/l de cada uno de los adsorbentes ensayados, a diferentes pH y durante un tiempo de contacto de 1 hora.

Los adsorbentes A-1 y A-3 presentan mayor eficacia en medio alcalino, en tanto que a los A-2 y A-4 les ocurre lo contrario; con todo, la influencia del pH no parece muy importante. En lo que sigue se entenderá que todos los ensayos han sido realizados a $pH=4$, que es el que presenta el agua residual después del tratamiento de coagulación.

de tratarla con 2 g/l de adsorbente a diferentes pHs

		D. Q. O. (ppm)			
pH \ Adsor		A - 1	A - 2	A - 3	A - 4
1,5		563	611	719	890
4,0		558	605	706	890
7,5		575	657	678	933
11,5		502	709	652	986

6.2.2. - Determinación del tiempo de contacto necesario :

Después de tratar diversas muestras del agua residual empleada con 2 g/l de cada uno de los adsorbentes ensayados, variando el tiempo de contacto, se obtuvieron para la D. Q. O. de las aguas resultantes los valores expuestos en la tabla 6.31.

TABLA 6.31. - D. Q. O. del agua residual empleada después de tratarla con 2 g/l de adsorbente durante periodos de tiempo diferentes

		D. Q. O. (ppm)			
Ads. \ t (min).		A - 1	A - 2	A - 3	A - 4
5		572	640	682	898
15		564	591	715	892
30		526	632	645	878
60		558	605	706	890

Como puede observarse, en los cuatro casos, se trata de un proceso rápido, ya que cada uno de los adsorbentes ejerce toda su capacidad en un tiempo bastante reducido. No obstante, en todos los ensayos que siguen, para establecer la dosis de adsorbentes necesaria, se ha utilizado un tiempo de contacto de una hora.

6.2.3. - Determinación de la capacidad de los adsorbentes ensayados :

La tabla 6.32 recoge los valores obtenidos para la D. Q. O. del agua residual empleada, después de tratarla con distintas cantidades de cada uno de los adsorbentes ensayados.

TABLA 6.32. - D. Q. O. del agua residual empleada, después de tratarla con diferentes dosis de adsorbente

		D. Q. O. (ppm)			
		A - 1	A - 2	A - 3	A - 4
Dosis (g/l)	Ads.				
0,5		952	981	1.001	-
1		824	846	892	982
2		558	605	706	890
5		373	470	531	798
10		191	390	442	754
20		-	-	-	739

Para el tratamiento matemático de la adsorción se utilizan, generalmente, dos ecuaciones, la de Freundlich y la de Langmuir, cuyas expresiones son:

$$\frac{X}{M} = K C^{1/n} \quad (\text{ec. de Freundlich})$$

$$\frac{X}{M} = \frac{abC}{1 + bC} \quad (\text{ec. de Langmuir})$$

donde $\frac{X}{M}$ representa la cantidad de materia adsorbida por unidad de masa de adsorbente y C, la concentración de equilibrio del adsorbato después de la adsorción.

Las dos ecuaciones anteriores pueden escribirse de otra forma:

$$\log \left(\frac{X}{M} \right) = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (\text{Freundlich})$$

$$\frac{M}{X} = \frac{1}{ab} \left(\frac{1}{C} \right) + \frac{1}{a} \quad (\text{Langmuir})$$

Por consiguiente, si al representar $\log(X/M)$ frente a $\log C$ se obtiene una recta, puede decirse que los datos se ajustan a la ecuación de Freundlich, y a la de Langmuir si entre $\frac{M}{X}$ y $\frac{1}{C}$ existe una correlación lineal.

En el presente caso, X es la cantidad de D. Q. O. eliminada, miligramos, M la masa de adsorbente empleada, gramos, y C la D. Q. O. del agua residual después del tratamiento de adsorción, en partes por millón.

Con los resultados de la tabla 6.32 pueden hallarse los valores de $\frac{X}{M}$; para ello basta restar, en cada caso, a la D. Q. O. inicial del agua ensayada (1.120 ppm, como puede verse en la tabla 6.29), el correspondiente valor de la tabla 6.32 y dividir dicha diferencia entre la dosis de adsorbente empleada, en gramos por litro.

La tabla 6.33 recoge los citados valores de $\frac{X}{M}$, junto a los correspondientes de C , para cada uno de los adsorbentes ensayados. A partir de ellos pueden calcularse tanto sus logaritmos como sus inversos y comprobar, así, las dos ecuaciones anteriores

TABLA 6.33. - Capacidad de los adsorbentes ensayados, frente a la D. Q. O. del agua residual

A - 1		A - 2		A - 3		A - 4	
X/M	C	X/M	C	X/M	C	X/M	C
336	952	278	981	238	1.001	138	982
296	824	274	846	228	892	115	890
281	558	257	605	207	706	66	798
149	373	130	470	118	531	37	754
93	191	73	390	68	442	19	739

Los coeficientes de correlación obtenidos al ajustar por mínimos cuadrados los valores de $\frac{M}{X}$ y $\frac{1}{C}$ muestran que los datos no se ajustan a una recta en ninguno de los cuatro casos, lo que parece indicar que la ecuación de Langmuir no representa adecuadamente el comportamiento de ninguno de los cuatro adsorbentes ensayados.

Por el contrario, los valores de $\log (X/M)$ y $\log C$ se ajustan en cada caso bastante bien a sendas funciones lineales, cuyos respectivos coeficientes de correlación recoge la tabla 6.34, junto con los valores de las constantes K y $1/n$

TABLA 6.34. - Parámetros de la correlación lineal entre $\log (X/M)$ y $\log C$

	A - 1	A - 2	A - 3	A - 4
Coefficiente de Correlación	0,975	0,902	0,948	0,922
$K (*)$	1,24	0,024	0,009	$2,4 \cdot 10^{-17}$
$1/n$	0,82	1,38	1,49	6,30

La capacidad de los adsorbentes ensayados frente a la D. Q. O. de las aguas tratadas, puede, pues, expresarse mediante las siguientes cuatro ecuaciones:

$$\frac{X}{M} = 1,24 \cdot C^{0,82} \quad (A-1)$$

$$\frac{X}{M} = 0,024 \cdot C^{1,38} \quad (A-2)$$

$$\frac{X}{M} = 0,009 \cdot C^{1,49} \quad (A-3)$$

$$\frac{X}{M} = 2,4 \cdot 10^{-17} \cdot C^{6,30} \quad (A-4)$$

(*) Las unidades de K son en este caso: $\frac{(\text{mg D. Q. O.})^{\frac{n-1}{n}} \cdot 1/n}{\text{g adsorbente}}$

En la figura 6.13 puede verse la representación gráfica de la función ajustada para el adsorbente A-1, junto con los puntos experimentales correspondientes.

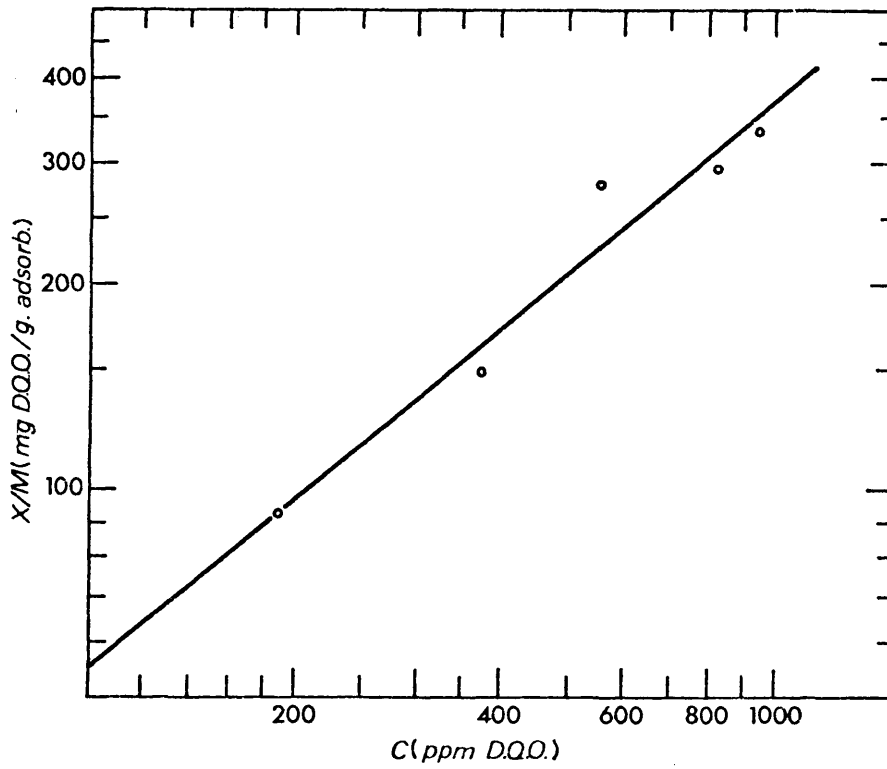


FIG. 6.13. - Eliminación de la D. Q. O. mediante el adsorbente A-1

El tratamiento de adsorción no sólo reduce la D. Q. O. de las aguas ensayadas sino, también, las restantes propiedades contaminantes estudiadas; en efecto, las tablas 6.35, 6.36, 6.37 y 6.38 muestran, respectivamente, los valores del color, la D. B. O.₅, la capacidad espumante y la estabilidad de la espuma de las aguas residuales empleadas, después de tratarlas con diferentes dosis de cada uno de los cuatro adsorbentes ensayados. Las reducciones porcentuales pueden hallarse en cada caso, teniendo en cuenta los valores iniciales de los distintos parámetros evaluados, recogidos en la tabla 6.29.

TABLA 6. 35. - Disminución del color por adsorción

Adsorb. Dosis (g/l)	A - 1		A - 2		A - 3		A - 4	
	Absor.	Color	Absor.	Color	Absor.	Color	Absor.	Color
1	0,037	160	0,056	245	0,077	335	0,102	440
2	0,014	60	0,019	80	0,032	140	0,063	270
5	0,000	0	0,003	10	0,013	55	0,048	210
10	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,046	200

Las medidas de color fueron efectuadas a pH=4, que es el - que presenta el agua después del tratamiento ácido; no obstante, para va lores ya relativamente bajos del color, no se observa apenas aumento del mismo al neutralizar las muestras, ya que las sustancias responsables - de este fenómeno han sido adsorbidas en gran medida.

Al objeto de alargar lo menos posible el período de almace_ namiento del agua residual utilizada, que podría sufrir, en caso contra_ rio, algunas variaciones en sus propiedades, a pesar de las precaucio_ nes tomadas en tal sentido, se midió la D. B. O. sólo a 5 días; por otra_ parte, como el aparato utilizado no admite más de 5 muestras a la vez, cada uno de los valores de la tabla que sigue a continuación es el resul_ tado de una única medida.

TABLA 6. 36. - Disminución de la D. B. O. ₅ por adsorción

Absorb. Dosis (g/l)	D. B. O. ₅ (ppm)			
	A - 1	A - 2	A - 3	A - 4
2	293	306	315	325
5	226	258	248	333
10	119	196	241	325

De los resultados obtenidos parece deducirse que los adsorbentes ensayados muestran en el caso de la materia biodegradable una eficacia menor que la observada frente al resto de las sustancias oxidables presentes en el agua; en efecto, con 2 g/l del adsorbente de mayor capacidad, el A-1, la D. B. O. ₅ del agua residual empleada disminuye tan sólo en 53 ppm (un 15%) en tanto que la D. Q. O. lo hace en 562 ppm (50%); la observación parece, por otra parte, lógica ya que el tratamiento de adsorción debe eliminar preferentemente las sustancias de mayor tamaño molecular que se encuentren en la disolución y éstas no son biodegradables ya que se trata de las fracciones lignínicas no coaguladas durante el tratamiento ácido, las denominadas hemiligninas, que son además las responsables del color que aún queda en las aguas después del citado tratamiento; precisamente este color puede llegar a desaparecer totalmente por adsorción, como puede verse en la tabla 6.35, en tanto que, para la misma dosis de adsorbente, las aguas tratadas todavía conservan más de un 30% de su D. Q. O. inicial (tabla 6.32).

TABLA 6.37. - Disminución de la capacidad espumante por adsorción

Adsorb Dosis (g/l)		C. E.			
		A - 1	A - 2	A - 3	A - 4
1	0,7	0,4	1,2	1,4	
2	0,3	0,2	0,7	1,2	
5	0,1	0,1	0,1	0,5	
10	0,0	0,0	0,0	0,2	

Como puede verse, al menos en el caso de los dos primeros adsorbentes, con una dosis de 1 g/l se consigue una disminución bastante importante de la C. E.

Adsorb Dosis (g/l)		E. R. E.			
		A - 1	A - 2	A - 3	A - 4
1	3	0	2	8	
2	1	0	0	2	
5	0	0	0	2	
10	0	0	0	0	

Se observa que la espuma que pudiese formarse en el agua residual después del tratamiento de adsorción, desaparecería casi inmediatamente.

6.2.3.1.- Variación de la capacidad adsorbente con la superficie específica.

La capacidad de los adsorbentes ensayados, en lo que se refiere al grado de depuración alcanzado con su empleo, decrece del A-1 al A-4; precisamente en el mismo sentido evoluciona la superficie específica de los citados adsorbentes, observación, por otra parte, lógica.

El adsorbente con mayor superficie específica de los cuatro ensayados, el A-1, tiene $789 \text{ m}^2/\text{g}$, valor que se encuentra por debajo del correspondiente a los carbones activos normalmente usados para tratamiento de aguas, alrededor de $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$ (6), (92).

La capacidad adsorbente para este último valor de la superficie específica puede estimarse por extrapolación, ya que se puede establecer una correlación bastante aproximada entre la capacidad de adsorción y la superficie específica a partir de los resultados obtenidos con los cuatro adsorbentes ensayados.

das un valor de 1.000 ppm, después de tratadas con H_2SO_4 , la capacidad máxima (*), en un tratamiento en columna, de cada uno de los adsorbentes ensayados, puede calcularse mediante las cuatro ecuaciones $X/M = f(C)$ antes deducidas.

Los valores hallados son respectivamente, 358 mg D. Q. O. /g adsor. para el A-1, 331 para el A-2, 266 para el A-3 y 190 para el A-4; en cuanto a las correspondientes superficies específicas son /véase tabla 6.28), 789, 679, 554 y 201 m^2/g , respectivamente.

Ajustando estos datos por mínimos cuadrados, se obtiene una función lineal, cuya expresión matemática es:

$$X/M = 0,29 \cdot S \pm 126,$$

con un coeficiente de correlación de 0,984

En la figura 6.14 puede verse la representación gráfica de la función anterior.

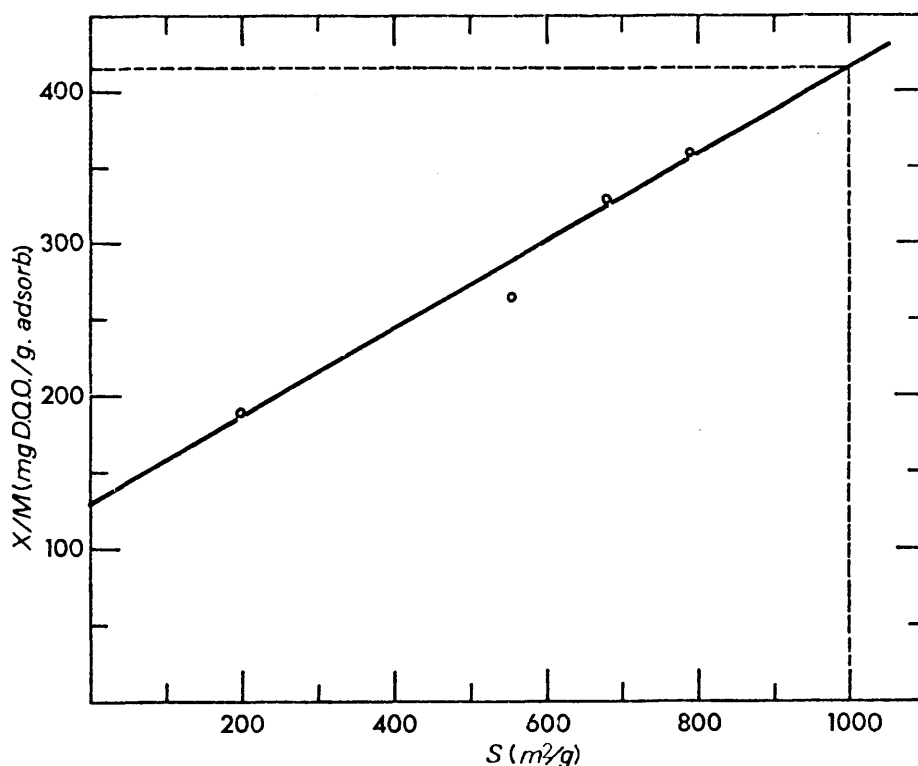


FIG. 6.14. - Variación de la capacidad adsorbente con la superficie específica

(*) Sería la cantidad de contaminante, en este caso D. Q. O., eliminada por unidad de masa de adsorbente, cuando éste se encuentra en equilibrio con la concentración inicial de contaminante (1.000 ppm de D. Q. O., en este caso); tal circunstancia se daría en la sección de entrada del lecho.

Para un valor de $S = 1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, resulta:

$$\frac{X}{M} = 0,29 \cdot 1.000 \div 126 = 416 \text{ mg D. Q. O. /g adsorbente.}$$

6.2.4. - Justificación y economía del tratamiento de adsorción

Ya se discutió anteriormente la conveniencia de llevar a cabo el tratamiento de adsorción, caso de considerarlo oportuno, únicamente sobre las Aguas III ($\approx 10\%$ del caudal total de aguas residuales de una fábrica de pasta al sulfato cruda) y después de tratadas éstas por el método de coagulación con ácido propuesto. Dependiendo del grado de contaminación inicial de las Aguas III y de las características impuestas a los vertidos en el lugar de que se trate, la etapa de adsorción puede resultar necesaria dentro del esquema global de tratamiento de las aguas residuales de una fábrica pastera. Por otra parte, la obtención de un efluente final de calidad suficiente permitiría considerar la reutilización de las aguas por la fábrica, con el consiguiente ahorro, ya que las necesidades de agua de una fábrica de pasta al sulfato cruda pueden estimarse en $408 \text{ m}^3/\text{Tm}$ pasta, de los cuales 295 se recuperan actualmente y 113 deben ser aportados como agua nueva (93); si los $100 \text{ m}^3/\text{Tm}$ pasta que constituyen el vertido de una de estas fábricas (75) quedasen en condiciones de poder ser utilizados de nuevo por la misma, bastaría, pues, aportar $13 \text{ m}^3/\text{Tm}$ pasta.

Para juzgar la necesidad y/o conveniencia de la etapa de adsorción, es preciso tener una idea de la calidad del efluente que resultaría con y sin su inclusión en el proceso global de tratamiento (esquemático, más adelante, en el diagrama de flujo de la figura 7.1).

Teniendo en cuenta las características de las aguas ensayadas, se pueden establecer las siguientes para las Aguas III inicialmente:

- Aguas III de partida:

D. Q. O.	2.400 ppm
D. B. O.	600 "
Color	5.000 u. c. (pH= 7,5) (*)

En cuanto a las Aguas I y II, aunque no se dispone de análisis concretos para las mismas, fundamentalmente porque ninguna fábrica efectúa actualmente la división de caudales propuesta en el presente trabajo, teniendo en cuenta su procedencia pueden darse para las mismas - unos valores aproximados de 100 - 120 ppm de D. B. O. para las I, después de tratadas por métodos físicos convencionales (desbaste, desarenado y decantación) y 50 - 70 ppm para las II después de sometidas a un tratamiento de floculación con sulfato de alúmina, tras un desbaste previo.

La D. Q. O. puede rebasar dichos valores en un 25% como máximo, ya que la mayoría de las sustancias oxidables presentes en las Aguas I y II son, por su naturaleza, biodegradables; en cuanto al color, no parece que pueda rebasar las 20 unidades, después de los tratamientos indicados. Quedarían pues para las Aguas I y II en el momento antes de mezclarse con las III, las siguientes características.

- Aguas I después de tratadas por métodos físicos:

D. Q. O.	140 ppm
D. B. O.	110 "
Color	20 u. c.

- Aguas II después de tratadas por métodos físico-químicos:

D. Q. O.	75 ppm
D. B. O.	60 "
Color	20 u. c.

(*) Se supone que la especie maderable es Fagus sylvatica como en el caso de las aguas F-I a F-IV; como se recordará, el color de las aguas C era bastante inferior.

ción, es decir, el esquema: Tratamiento de coagulación para las Aguas III - mezcla con las I y II tratadas por métodos físicos y físico-químicos-oxidación biológica del conjunto, la evolución que seguirían los parámetros contaminantes de las aguas residuales sería la siguiente:

Al tratar las Aguas III con ácido su D. Q. O. se reducirá, como término medio, en un 57%, la D. B. O. en un 10% y el color en un 84% (tabla 6. 15) con lo que resultará un efluente con las siguientes características:

- Aguas III después del tratamiento ácido:

D. Q. O.	1.032	≈	1050 ppm
D. B. O.	540	≈	550 "
Color	800	u. c.	

En este punto las Aguas III se mezclarían con las I y II, - tratadas por los métodos antes indicados, para ser sometidas a un proceso de oxidación biológica en laguna de aeración intensa.

Teniendo en cuenta que el caudal de las Aguas I, II y III es respectivamente el 20, 70 y 10% del total, el agua resultante de la mezcla de las tres tendrá las siguientes características:

- Mezcla de las Aguas I, II y III antes del tratamiento biológico:

D. Q. O.	$1.050 \cdot 0,1 + 140 \cdot 0,2 + 75 \cdot 0,7 =$	
	$= 185 \text{ ppm.}$	
D. B. O.	$550 \cdot 0,1 + 110 \cdot 0,2 + 60 \cdot 0,7 =$	
	$= 119 \approx 120 \text{ ppm.}$	
Color	$800 \cdot 0,1 + 20 \cdot 0,2 + 20 \cdot 0,7 =$	
	$= 98 \approx 100 \text{ u. c.}$	

El tratamiento biológico puede reducir la D. B. O. en un 80% (1) y la D. Q. O. en la misma cantidad absoluta, quedando para el efluente final los siguientes valores de los parámetros contaminantes en estudio:

D. Q. O. 120 · 0,2 = 24 ppm
D. B. O. 100 (*) u. c.

Como puede verse, la D. Q. O. y el color son todavía relativamente importantes; desde luego, los valores dados inicialmente para los parámetros considerados quizá puedan resultar, al menos en el caso de las Aguas III, algo elevados. Las muestras de estas aguas inicialmente suministradas por la fábrica de la E. N. C. E., en Huelva, arrojaron valores de 1.800 - 2.000 ppm para la D. Q. O. y 450 - 500 para la D. B. O.; tomando los más pequeños y siguiendo el esquema anterior resultaría para el efluente final total una D. Q. O. de 80 ppm y una D. B. O. de 21 ppm, como se ve no muy distantes de los anteriores valores. El color de las Aguas III depende, en gran medida, de la especie maderable empleada; si se utiliza madera de conífera puede quedar para el efluente final total un color no superior a las 40 unidades, en lugar de las 100 antes indicadas; sin embargo, con algunas especies de eucalipto la cifra anterior puede resultar superior a las 150 unidades.

No parece muy probable que un vertido de las características señaladas pueda ser aceptado; en cuanto a la reutilización de las aguas, es cuestión que cada fábrica en concreto debe decidir, pero en principio no aparece como una alternativa viable en este caso.

No obstante, la mejora de la calidad de las aguas residuales por el método de tratamiento propuesto resulta evidente, incluso sin la etapa de adsorción; en efecto, si se mezclasen las Aguas III, sin recibir el tratamiento ácido, con las I y II tratadas por los métodos convencionales indicados resultaría un efluente con 320 ppm de D. Q. O., 125 ppm de D. B. O. y más de 500 unidades de color, que después de un tratamiento biológico quedaría con las siguientes características:

(*) Se ha considerado que el tratamiento biológico no afecta al color de estas aguas; sin embargo, en la fábrica de Weywehaenser en Springfield se han observado reducciones de hasta el 40% (11).

D. Q. O. 320 = 125 · 0,8 = 220 ppm
 D. B. O. 125 · 0,2 = 25 ppm
 Color 500 u. c.

Como se ve, el tratamiento de coagulación y floculación con ácido aplicado a las Aguas III, influye decisivamente sobre la D. Q. O. y el color, sobre todo, del efluente final total.

El segundo esquema de tratamiento consiste en la inclusión de la etapa de adsorción, después de la de coagulación con ácido de las Aguas III y antes de su mezcla con las I y II, previamente tratadas por métodos físicos y físico-químicos, para, finalmente, someter el conjunto a un proceso de oxidación biológica aerobia.

La capacidad de depuración, frente a las Aguas III, ya tratadas con ácido, de un carbón activo de los normalmente usados para tratamiento de aguas, se ha estimado en el apartado anterior en 400 mg de D. Q. O. /g de carbón activo.

Para eliminar 400 ppm de D. Q. O. de las citadas aguas sería necesaria pues, una dosis de adsorbente de 1 g/l <> 1 Kg/m³. Esta cifra unida al elevado caudal a tratar (170 m³/h de Aguas III en el caso de una fábrica de 400 Tm/día de pasta al sulfato cruda) obliga a pensar, fundamentalmente, en la regeneración del adsorbente empleado; ésta, a pesar de los avances conseguidos en lo que a carbones activos pulverizados se refiere, es más sencilla y barata para los granulados, por lo que parece, pues, más ventajoso llevar a cabo el proceso en columna.

La cifra de 400 mg de D. Q. O. eliminada/g carbón activo se refiere a la capacidad adsorbente límite para un tratamiento en columna, por lo que la dosis real a emplear para eliminar la cantidad de D. Q. O. indicada debe ser un 20% superior; es decir $\approx 1,20 \text{ Kg/m}^3$.

con la inclusión de la etapa de adsorción sería la siguiente:

- Aguas III de partida:

D. Q. O.	2.400 ppm
D. B. O.	600 "
Color	5.000 u. c.

- Aguas III después del tratamiento de coagulación con ácido:

D. Q. O.	1.050 ppm
D. B. O.	550 "
Color	800 u. c.

Tras la adsorción (empleando la dosis de carbón activo antes indicado), la D. Q. O. disminuirá en ≈ 400 ppm, la D. B. O. en un 15% y el color en un 80% con lo que resultaría un agua con las siguientes características:

- Aguas III después de la adsorción:

D. Q. O.	650 ppm
D. B. O.	470 "
Color	160 u. c.

- Mezcla con las I y II ya tratadas:

D. Q. O.	$650 \cdot 0,1 + 140 \cdot 0,2 + 75 \cdot 0,7 = 145$ ppm
D. B. O.	$470 \cdot 0,1 + 110 \cdot 0,2 + 60 \cdot 0,7 = 111$ "
Color	$160 \cdot 0,1 + 20 \cdot 0,2 + 20 \cdot 0,7 = 34$ u. c.

- Efluente total después del tratamiento biológico:

D. Q. O.	$145 - 111 \cdot 0,8 = 56$ ppm
D. B. O.	$111 \cdot 0,2 = 22$ ppm
Color	34 u. c.

Si la D. Q. O. y la D. B. O. de las Aguas III tienen valores iniciales de 1.800 y 450 ppm respectivamente, las cifras anteriores se quedan en 40 ppm para la D. Q. O. y 20 ppm para la D. B. O. del efluente

tratamiento biológico, a pesar de la circunstancia antes apuntada en relación con la fábrica de Weywehæuser en Springfield.

Las posibilidades de reutilización, por parte de la fábrica, de un agua con las características antes indicadas, parecen francamente reales (*). El color cae plenamente dentro de los límites señalados como valores deseables para dicha propiedad en aguas de proceso de fábricas de pasta al sulfato cruda (30); no ocurre lo mismo con la D. Q. O. y la D. B. O., pero debe tenerse en cuenta, por una parte, que la indicada referencia recoge intervalos de valores "deseables" y, por otra, que los límites dados para la D. Q. O. y la D. B. O. en ella, parecen excesivamente bajos y en total desacuerdo con el correspondiente al color.

Para la regeneración del carbón activo, en horno, se necesitan 2.800 Kcal/Kg C. A., a lo que conviene añadir un Kg de vapor/Kg C. A. los costes por electricidad son prácticamente iguales a los correspondientes al vapor, y la mano de obra supone 12 H · h/día, oscilando las pérdidas de carbón entre el 2 y el 10% (91). Tomando unos precios de 500 ptas/10⁶ Kcal, 800 ptas/Tm de vapor, 300 ptas/H · h, 100 ptas/Kg de carbón nuevo, y un 5% de pérdidas, cada kilogramo de adsorbente resultará a:

$$\frac{2.800 \cdot 500}{10^6} \pm 1 \cdot 0,8 \pm 1 \cdot 0,8 \pm \frac{12 \cdot 300}{170 \cdot 1,2 \cdot 24} \pm 100 \cdot 0,05 = 8,70 \text{ ptas}$$

La partida "Maquinaria y Aparatos" para el sistema de adsorción completo importa 5,5 MM de ptas, como se verá más adelante.

(*) Después de tratar las aguas III con las dosis necesaria de H₂SO₄ (≈ 1.000 ppm), la concentración de sales disueltas, fundamentalmente sulfato sódico, no llega a 2.000 ppm, que son 200 ppm en el efluente total, ya que las Aguas III representan el 10% del mismo. Por otra parte, en la neutralización del conjunto se añaden aproximadamente 50 ppm de cal. En tanto en cuanto las Aguas I y II, una vez tratadas, no contengan más de 300 ppm de sales disueltas, el efluente final puede ser utilizado sin problema en el proceso de fabricación de pasta al sulfato cruda, ya que se da como límite admisible en este sentido, una concentración de 500 ppm, siempre que la dureza, expresada como CaCO₃, no supere las 200 ppm (30).

Sumando a esta partida un 40% por su instalación, 40% por tuberías y válvulas, 20% por instrumentación, 5% por aislamientos y recubrimientos y 5% por servicios auxiliares (téngase en cuenta que la fábrica de pasta dispone de ellos) resulta un valor de 12,7 MM de ptas. para el capital físico.

Los costes del proyecto y dirección de obra se incluirán dentro de los correspondientes a toda la planta de tratamiento de aguas; la parte directamente imputable al sistema de adsorción podría estimarse en un 20% del capital físico antes calculado, con lo que resulta para el capital directo la cifra de:

$$12,7 + 0,2 \cdot 12,7 = 15,2 \text{ MM ptas.}$$

Con la partida correspondiente a contrata ocurrirá lo mismo; estimando la fracción imputable a la instalación de adsorción en un 5% del capital directo antes calculado y sumándole un 10% del mismo para imprevistos, se obtiene la cantidad de 17,6 MM de ptas. a la que habrá que añadir, para obtener el valor final del inmovilizado, el desembolso correspondiente al carbón activo inicial.

El diámetro de cada columna es de 3,5 m y la altura de lecho 3 m (ver apartado 7.3.3.). Teniendo en cuenta que la instalación consta de 2 columnas, el volumen total de lecho será:

$$2 \cdot 3,5^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot 3 = 57,7 \text{ m}^3,$$

como su densidad puede tomarse igual a 0,45 g/cm³(6), la masa de carbón activo resulta:

$$57,7 \cdot 450 = 25.960 \text{ Kg.}$$

que a 100 ptas/Kg supone 2,6 MM de ptas.

Por tanto, el inmovilizado total será: 17,6 + 2,6 = 20,2 MM de ptas.

Los costes anuales de la instalación de adsorción, se calcularán sumando a la partida correspondiente a carbón activo (la más importante), el 10% del inmovilizado como amortización, 8% como intereses del capital, 1% para suministros, 5% para conservación, 1% entre impuestos y seguros y la parte de mano de obra y servicios generales no incluida al calcular los costes de regeneración del carbón activo. La citada mano de obra puede estimarse en 12 H · h/día y, en cuanto a los servicios generales no incluidos antes, los principales son el agua para el lavado de los filtros de arena y el aire para el transporte neumático del carbón activo, de los cuales dispone la fábrica de pasta en abundancia; el valor global de estas dos últimas partidas puede estimarse en 2 MM de ptas/año, resultando un total, por todas las hasta aquí enumeradas, de 7 MM de ptas/año.

Quedan finalmente los costes relativos al carbón activo empleado. Para el cálculo de éstos ha de tenerse en cuenta que además del adsorbente regenerado hay que considerar las cargas nuevas del mismo que a lo largo del año sea necesario colocar.

Como ya se ha indicado, en cada regeneración se pierde por término medio un 5% de carbón activo, circunstancia esta que está considerada en el cálculo de los costes de regeneración; pero, además, el carbón pierde aproximadamente un 5% de su poder adsorbente en cada ciclo; cada carga de carbón activo cuesta:

$$C = C_0 + R(n-1)$$

siendo C_0 el valor de la carga nueva, R el del adsorbente regenerado y n el número de veces que se utiliza cada carga.

La cantidad de contaminante (D. Q. O., color, etc.) eliminada será, tomando como unidad la que puede adsorber cada carga durante su primer uso:

cuya suma es:

$$\frac{1-0,95^n}{1-0,95} = \frac{1-0,95^n}{0,05} ;$$

por tanto, el coste de eliminación de cada unidad resulta:

$$C_i = \frac{C_o + R(n-1) \cdot 0,05}{1 - 0,95^n}$$

como la carga total de adsorbente, considerando las dos columnas, es - de 25.960 Kg, a 100 ptas/Kg el carbón activo nuevo y 8,70 ptas/Kg el - regenerado, resulta:

$$C_o = 2,6 \text{ MM ptas}$$

$$R = 226.000 \text{ ptas}$$

por tanto:

$$C_i = \frac{2,6 \cdot 10^6 + R(n-1) \cdot 0,05}{1 - 0,95^n} = \frac{130.000 + 11.300(n-1)}{1 - 0,95^n}$$

Se trata de encontrar el valor de n que haga que C_i sea mínimo.

Los valores de C_i van disminuyendo al aumentar n, pero a - partir de n=8, ésta disminución es prácticamente insignificante; por otra parte, con el citado valor de n, el poder adsorbente del carbón activo - en el último ciclo sería:

$$0,95^7 = 0,70 \text{ } \langle \rangle \text{ } 70\% \text{ del inicial.}$$

y no conviene bajar de este porcentaje ya que ésto perjudicaría las posibilidades de reutilización de las aguas tratadas.

Cada carga de adsorbente se utilizará pues, 8 veces; como cada vez pueden tratarse:

$$\frac{25.960}{1,2} = 21.633 \text{ m}^3 \text{ de agua}$$

cada carga dura:

$$\frac{21.633 \cdot 8}{170 + 24} = 42,4 \text{ días}$$

luego, harán falta:

$$\frac{365}{42,4} = 8,6 \text{ cargas/año}$$

lo que supone unos costes anuales por este concepto de

$$8,6 \cdot (2,6 \times 10^6 + 226.000 \cdot (8-1)) = 36 \text{ MM ptas.}$$

Los costes anuales serán, pues, en total:

$$36 + 7 = 43 \text{ MM de ptas.}$$

Teniendo en cuenta que la inclusión de la etapa de adsorción permitiría a la fábrica reutilizar las aguas tratadas, que en caso contrario habrían de verse después de sufrir todos los tratamientos indicados, excepto el de adsorción, los 43 MM de ptas, distribuidos entre los 1700 m³/h (efluente total) que la fábrica habría de tomar como agua nueva si no se incluye el tratamiento de las Aguas III por adsorción, supondrían:

$$\frac{43 \cdot 10^6}{1700 \cdot 24 \cdot 365} = 2,88 \approx 2,90 \text{ ptas./m}^3$$

Si los costes de acondicionamiento, para el proceso, de las aguas tomadas por la fábrica superan la cifra de 2,90 ptas/m³, la ventaja del tratamiento de adsorción parecería clara.

Los citados costes de acondicionamiento evidentemente varían con la calidad de las aguas tomadas pero superan normalmente las 3 ptas/m³, pudiendo llegar hasta 5 - 6 ptas/m³

6.3. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN BIOLÓGICA AEROBIA.

Como ya se expuso en el apartado 5.3.1.3., el proceso de biodegradación se desarrolla generalmente en dos etapas: una primera -

de oxidación de materia carbonada fundamentalmente y una segunda, que suele comenzar entre el 5º y el 7º día, durante la cual es oxidada también la materia nitrogenada.

En el caso de las aguas ensayadas en el presente trabajo, no ha lugar a considerar el proceso de nitrificación, ya que la presencia de N₂ en las mismas es nula o despreciable y el que pudiera incorporarse con las aguas portadoras de microorganismos que es necesario --añadir a las muestras, no sufrirá reacción alguna, debido al empleo del inhibidor indicado en el apartado 5.4.3.

La oxidación biológica de la materia carbonada responde, en la inmensa mayoría de los casos, a una reacción de 1^{er} orden, en la que la concentración de materia biodegradable presente en cada momento es el factor determinante de la velocidad de reacción, siempre que el contenido del agua en O₂ disuelto supere un valor crítico de 4 ppm y el número de microorganismos aerobios presentes sea suficiente para asegurar el desarrollo normal del proceso, límites, estos dos, que se cumplen ampliamente con las condiciones de operación empleadas.

La velocidad de reacción puede, pues, expresarse mediante la ecuación:

$$\frac{dX}{dt} = K(Y - X)$$

en la que X representa la D.B.O. ejercida en un tiempo t , Y el valor límite de dicha propiedad o, lo que es lo mismo, la D.B.O. inicial de la muestra y K la constante de velocidad del proceso.

Integrando la ecuación anterior con la condición límite $X=0$ para $t=0$, queda:

$$X = Y (1 - \exp(-Kt))$$

$$\frac{Y}{Y-X} = \exp(Kt) \quad \ln \left\{ \frac{Y}{Y-X} \right\} = Kt$$

Es decir, si al representar el logaritmo neperiano de $\frac{Y}{Y-X}$ frente al tiempo resulta una recta que pasa por el origen, el proceso de biodegradación estudiado responde a una reacción de orden 1 respecto a la concentración de materia biodegradable, expresada como D.B.O. que queda por ejercer en cada momento.

En el presente trabajo se ha determinado, a lo largo del tiempo, la D.B.O. de cada una de las aguas ensayadas, antes y después del tratamiento de coagulación propuesto (*), empleando el aparato y las condiciones ya descritas en el apartado 5.4.3.; en cuanto a estas últimas, puede decirse que reproducen, dentro de las limitaciones que impone el propio sistema de medida, las que pudieran darse en la naturaleza en un medio acuático moderadamente agitado.

Los resultados obtenidos se exponen en la tabla 6.39; la representación gráfica de los mismos para las aguas F-IV, F¹-IV, C-III y C¹-III puede verse en la figura 6.15.

(*) Las aguas tratadas con ácido se designan igual que las correspondientes no tratadas, pero con prima (p.ej.: F-1, F¹-1, etc.). El pH final de tratamiento fue igual a 2 en todos los casos, con lo que se consigue una precipitación total de la materia coagulable.

TABLA 6. 39. - D. B. O. ejercida a lo largo del tiempo

t (días) Agua	D. B. O. ejercida, X (ppm)											Valor límite Y
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	13	
F-I	144	210	265	315	370	400	438	473	502	530	542	575
FI-I	133	193	240	285	325	360	382	420	452	475	492	522
F-II	116	183	238	281	338	371	396	422	438	454	466	491
FI-II	112	164	203	247	280	326	347	365	380	396	408	429
F-III	128	196	249	293	356	387	420	442	456	474	487	514
FI-III	116	164	220	276	318	349	369	387	404	421	432	454
F-IV	152	223	281	327	389	420	463	497	523	548	565	596
FI-IV	142	205	263	307	349	382	412	449	472	503	520	548
F-V	180	363	450	527	619	684	731	757	774	806	831	870
FI-V	174	328	395	484	580	630	672	697	725	764	791	831
F-VI	163	258	333	400	462	507	542	573	595	618	634	667
FI-VI	154	229	300	362	415	455	489	513	533	556	572	600
C-I	113	233	283	317	367	400	428	455	483	509	526	550
CI-I	110	205	250	283	325	360	390	415	440	456	469	490
C-II	144	222	289	340	400	444	478	500	520	533	541	567
CI-II	140	201	258	297	331	370	400	431	459	485	501	529
C-III	131	187	235	279	328	368	395	417	441	460	473	496
CI-III	120	173	219	263	295	345	368	387	407	420	431	454
C-IV	160	219	275	323	375	421	463	494	521	541	559	592
CI-IV	145	204	256	303	348	385	418	446	473	494	512	540
C-V	166	234	304	363	409	456	493	525	556	577	595	632
CI-V	133	200	278	340	378	422	455	480	500	517	531	556

Para el estudio cinético se han considerado los datos obtenidos hasta el día 13 incluido, a partir del cual la D. B. O. ejercida varía muy lentamente, hasta alcanzar su valor límite, al cabo de unos 20 días de iniciado

el experimento, cuando no se observa variación en las medidas correspondientes a 3 días sucesivos. El porcentaje de D. B. O. ejercida a los 13 días es aproximadamente el 95% del valor límite, para cada una de las aguas ensayadas.

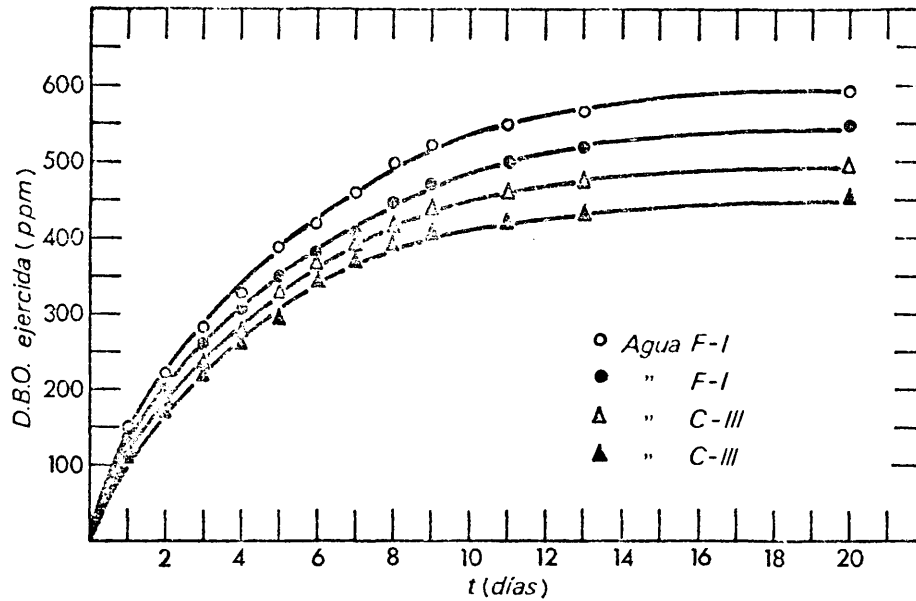


FIG. 6. 15. - Representación gráfica de la D. B. O. ejercida a lo largo del tiempo

La tabla 6. 40 recoge los valores de $\ln\left(\frac{Y}{Y-X}\right)$, correspondientes a cada uno de los tiempos de medida, para las diferentes aguas ensayadas.

TABLA 6. 40. - Valores del $\ln \left(\frac{Y}{Y-X} \right)$ frente al tiempo

t (días) Agua	$\ln \left(\frac{Y}{Y-X} \right)$										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	13
F-I	0,288	0,454	0,618	0,794	1,031	1,190	1,434	1,729	2,064	2,548	2,858
FI-I	0,284	0,462	0,616	0,790	0,974	1,170	1,316	1,633	2,009	2,407	2,856
F-II	0,269	0,466	0,663	0,849	1,166	1,409	1,643	1,962	2,226	2,585	2,976
FI-II	0,303	0,482	0,641	0,857	1,057	1,427	1,655	1,903	2,170	2,565	3,017
F-III	0,286	0,480	0,662	0,844	1,180	1,398	1,700	1,966	2,182	2,553	2,946
FI-III	0,295	0,448	0,663	0,936	1,205	1,464	1,675	1,913	2,206	2,621	3,027
F-IV	0,294	0,469	0,638	0,795	1,057	1,220	1,500	1,795	2,100	2,519	2,958
FLIV	0,300	0,468	0,654	0,821	1,013	1,194	1,394	1,711	1,975	2,500	2,974
F-V	0,232	0,540	0,728	0,931	1,243	1,543	1,834	2,041	2,204	2,610	3,105
FLV	0,235	0,502	0,645	0,873	1,197	1,419	1,654	1,824	2,059	2,518	3,034
F-VI	0,280	0,489	0,692	0,915	1,180	1,428	1,674	1,959	2,226	2,611	3,006
FLVI	0,297	0,481	0,693	0,925	1,177	1,420	1,687	1,931	2,192	2,613	3,065
C-I	0,230	0,551	0,723	0,859	1,100	1,299	1,506	1,756	2,105	2,596	3,132
CI-I	0,254	0,542	0,714	0,862	1,038	1,327	1,589	1,877	2,282	2,666	3,150
C-II	0,287	0,486	0,695	0,890	1,182	1,467	1,763	2,014	2,315	2,814	3,082
CI-II	0,307	0,478	0,669	0,824	0,983	1,202	1,411	1,686	2,022	2,487	2,938
C-III	0,307	0,473	0,642	0,827	1,033	1,354	1,591	1,837	2,199	2,623	3,071
CLIII	0,307	0,480	0,658	0,866	1,049	1,427	1,664	1,913	2,268	2,592	2,983
C-IV	0,315	0,462	0,625	0,789	1,004	1,242	1,524	1,798	2,121	2,452	2,887
CLIV	0,313	0,474	0,643	0,823	1,043	1,248	1,487	1,748	2,087	2,463	2,959
C-V	0,305	0,462	0,656	0,854	1,042	1,278	1,514	1,776	2,118	2,442	2,836
CI-V	0,291	0,464	0,693	0,945	1,139	1,423	1,706	1,990	2,295	2,657	3,102

Los valores correspondientes a cada una de las aguas ensayadas, se ajustan en todos los casos a funciones lineales cuyas pendientes, ordenadas en el origen y coeficientes de correlación se exponen en la tabla 6. 41.

y el tiempo

Agua	Pendiente, K (días ⁻¹)	Ordenada en el origen, a.	Coefficiente de correlación
F-I	0,224	-0,035	0,996
F'-I	0,216	-0,035	0,995
F-II	0,236	-0,004	0,998
F'-II	0,237	-0,018	0,996
F-III	0,232	0,014	0,998
F'-III	0,237	0,010	0,999
F-IV	0,228	-0,031	0,997
F'-IV	0,223	-0,034	0,996
F-V	0,241	0,032	0,998
F'-V	0,231	0,000	0,999
F-VI	0,236	0,015	0,999
F'-VI	0,237	0,010	0,999
C-I	0,235	-0,029	0,997
C'-I	0,243	-0,033	0,997
C-II	0,248	-0,010	0,997
C'-II	0,222	-0,024	0,996
C-III	0,238	-0,033	0,998
C'-III	0,235	-0,003	0,997
C-IV	0,224	-0,018	0,997
C'-IV	0,224	-0,017	0,998
C-V	0,220	0,008	0,998
C'-V	0,243	-0,005	0,998

Como puede observarse, el valor de la ordenada en el origen es despreciable en todos los casos; en efecto, si se tuviese en cuenta, la función resultaría:

$$\ln \left(\frac{Y}{Y-X} \right) = Kt + a$$

Para $X=0$, $t_0 = -a/K$; es decir, la reacción tendría un tiempo de inducción igual al cociente entre la ordenada en el origen, cambiada de signo, y la pendiente. Tomando el valor negativo más alto de a (correspondiente al agua F-1):

$t_0 = -\frac{-0,035}{0,216} = 0,16$ días ó 3,8 h, para un proceso en el que el valor límite de la D.B.O. ejercida no se alcanza generalmente hasta después de unos 20 días. Por otra parte, para algunas de las funciones obtenidas, la ordenada en el origen tiene un valor positivo, lo que significaría un tiempo de inducción negativo, físicamente inexplicable. Parece, pues, lógico afirmar que se trata de funciones que parten del origen, considerando el pequeñísimo valor de a como producto del ajuste simplemente.

Los valores de las pendientes revelan una gran similitud, en cuanto a la cinética de biodegradación se refiere, entre todas las aguas ensayadas, sean éstas del tipo F o C, tratadas o sin tratar.

En realidad, ya se vio en el apartado 6.1.2.3. que el tratamiento ácido apenas afecta a la materia biodegradable presente en las aguas en cuestión; por tanto, parece lógico, pues, que la marcha del proceso de oxidación biológica no sufra grandes variaciones tras el tratamiento de coagulación propuesto.

La figura 6.16 muestra la representación gráfica de los valores de $\ln\left(\frac{Y}{Y-X}\right)$ frente al tiempo, para el agua residual F-II; para el resto de las aguas ensayadas se obtienen rectas muy parecidas, que se omiten por no complicar la figura.

Mediante el método integral se ha demostrado que el proceso de oxidación biológica natural (*), por vía aerobia, de las diferentes aguas ensayadas, responde a una reacción de orden 1 con respecto a la concentración de materia biodegradable presente en cada momento, expresada como

(*) La reacción puede acelerarse mediante aireación forzada.

D.B.O. que queda por ejercer. La constante de velocidad, K, tiene un valor medio de $0,232 \text{ días}^{-1}$, con una desviación típica de $\pm 0,008$

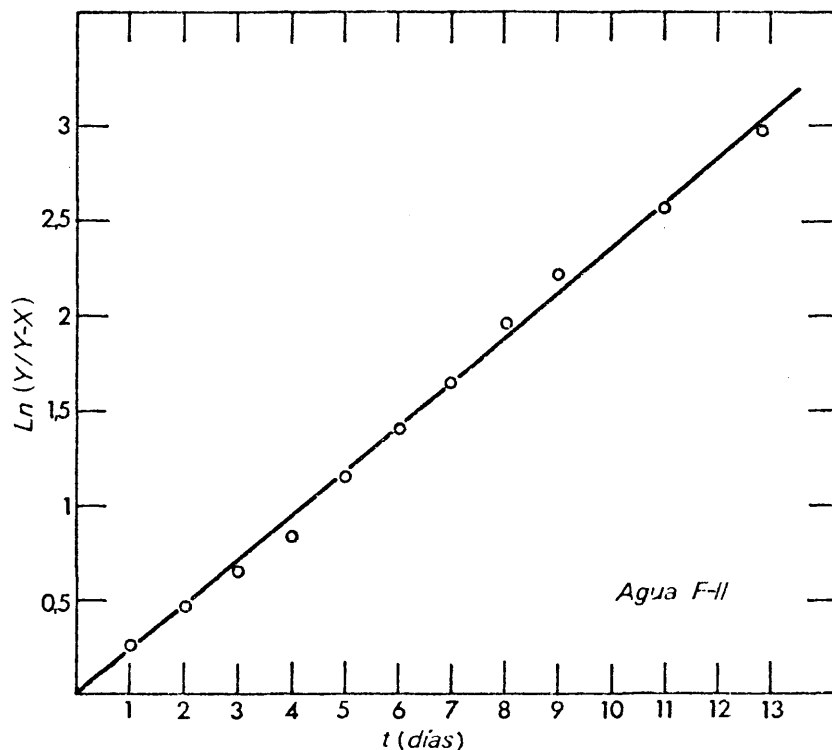


FIG. 6.16. - Representación gráfica del $\ln \left(\frac{Y}{Y-X} \right)$ frente al tiempo

La ecuación cinética del proceso estudiado puede formularse como:

$$\frac{dX}{dt} = 0,232 \cdot (Y-X) \quad ; \quad X = Y (1 - \exp(-0,232 \cdot t)),$$

donde t viene expresado en días.

Si se admite a priori la hipótesis demostrada mediante el método integral, que suele cumplirse en la gran mayoría de los casos, existen varios métodos para el cálculo de la constante de velocidad, K, y del valor límite de la D.B.O., Y (88).

De entre estos métodos se han elegido el de los mínimos cuadrados y el de Thomas, cuyos resultados se exponen en la tabla 6.42.

TABLA 6.42. - Valores de la constante de velocidad y de la D.B.O. inicial, calculados por los métodos de mínimos cuadrados y de Thomas

Agua	Método de mínimos cuadrados		Método de Thomas	
	K (días ⁻¹)	Y(ppm)	K(días ⁻¹)	Y (ppm)
F-I	0,195	590	0,218	589
F ^I -I	0,189	534	0,223	524
F-II	0,218	500	0,221	515
F ^I -II	0,212	439	0,233	440
F-III	0,221	522	0,230	534
F ^I -III	0,220	463	0,229	476
F-IV	0,200	612	0,226	606
F ^I -IV	0,195	563	0,229	551
F-V	0,258	864	0,224	928
F ^I -V	0,232	832	0,217	869
F-VI	0,233	672	0,232	698
F ^I -VI	0,230	605	0,234	627
C-I	0,244	542	0,220	573
C ^I -I	0,236	491	0,225	513
C-II	0,235	578	0,234	602
C ^I -II	0,203	536	0,233	530
C-III	0,204	512	0,229	511
C ^I -III	0,214	465	0,232	469
C-IV	0,193	613	0,226	606
C ^I -IV	0,203	550	0,232	549
C-V	0,210	639	0,232	645
C ^I -V	0,222	570	0,222	590

Como puede observarse, estos resultados son muy parecidos a los obtenidos por el método integral; en efecto, el valor medio de K resulta:

$0,232 \pm 0,008 \text{ días}^{-1}$ por el método integral

$0,217 \pm 0,018 \text{ días}^{-1}$ por el método de mínimos cuadrados

$0,227 \pm 0,005 \text{ días}^{-1}$ por método de Thomas

Sustituyendo en la función $X=Y (1-\exp(-Kt))$ los correspondientes valores de K e Y, puede calcularse, para cada una de las aguas ensayadas, la D.B.O. ejercida, X, a lo largo del tiempo. La tabla 6.43 recoge a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para el agua F-1 por cada uno de los tres métodos empleados, comparándolo con los correspondientes valores experimentales.

TABLA 6.43. - Comparación entre los valores experimentales y los calculados, de la D.B.O. ejercida a lo largo del tiempo

tiempo (días)	D.B.O. ejercida			
	Integral	Mínimos Cuadrados	Thomas	Valor experimental
1	115	105	115	144
2	208	191	208	210
3	281	261	283	265
4	340	320	343	315
5	387	367	391	370
6	425	407	430	400
7	455	439	461	438
8	479	466	486	473
9	498	488	506	502
11	526	521	535	530
13	544	543	554	542

6.3.1. - Construcción de un modelo matemático ideal para el estudio de la autodepuración de una corriente :

La concentración de oxígeno en el agua constituye un parámetro tradicionalmente usado para el enjuiciamiento de las posibilidades vitales de cualquier sistema acuático.

En dichos sistemas tienen lugar procesos en los que se consume oxígeno y otros por los que se repone dicho elemento, resultando de la competencia entre ambos, la situación de equilibrio vital propia de cada sistema. El fenómeno de la contaminación puede modificar esta situación, aumentando el peso relativo de los primeros procesos frente a los segundos; contra ésto, todos los sistemas acuáticos poseen una capacidad natural de autodepuración, lo cual no quiere decir que sean capaces de recuperarse ante agresiones graves y sistemáticas.

Entre los procesos que suponen un consumo de oxígeno, los más importantes son la respiración de los organismos vivientes presentes en el sistema y la degradación biológica aerobia de los restos de -- plantas y animales muertos, así como otras sustancias que pudieran ingresar en el agua por vía natural o artificial; en esta operación, los microorganismos aerobios presentes en el sistema consumen cierta cantidad de oxígeno, precisamente la demanda biológica de oxígeno (D. B. O.) correspondiente a las sustancias biodegradables presentes.

Es en este punto en el que la influencia del hombre viene -- siendo decisiva; por una parte, sus desechos de origen doméstico y, por otra, los residuos de sus industrias, constituyen un aporte artificial -- constante de materias con alta D. B. O., capaz de alterar sustancialmente el balance de oxígeno en el agua y, por consiguiente, las condiciones de vida en la misma.

Los dos principales procesos por los que tiende a reponerse el oxígeno consumido son la absorción de dicho elemento a través de la superficie libre del agua y la función clorofílica de las plantas verdes acuáticas.

Considérese una corriente de agua (un río, por ejemplo) en un punto de la cual, en el que la concentración de oxígeno disuelto tiene un valor C_0 , vierte un caudal determinado de un agua residual, de origen industrial o doméstico, con una D.B.O. dada. A partir de este punto se considerará la influencia de los cuatro procesos antes citados, oxidación biológica, respiración, fotosíntesis y absorción. La respiración y la fotosíntesis se agruparán en un único proceso, resultado de la suma de ambas, que supondrá un aporte de oxígeno si predomina la fotosíntesis y una desaparición del mismo en caso contrario.

Se trata de obtener una expresión matemática que ligue la concentración de oxígeno con la distancia recorrida por el agua, a partir del punto en el que se efectúa el vertido contaminante.

Para ello (se trata de un modelo ideal), se considerará el río como un canal de sección transversal constante por el que circula el agua a la misma velocidad en todos sus puntos. Asimismo, se supondrá que el agua residual se mezcla homogénea e instantáneamente con el agua del río a su paso por el punto de vertido y que la D.B.O. del agua del río es cero antes de dicho punto. La composición se considerará homogénea en cada sección y se despreciarán los efectos de cualquier otro vertido que pudiese ingresar en el río aguas abajo del punto tomado como inicial.

La variación de la concentración de oxígeno es igual a la suma de las variaciones debidas a cada uno de los procesos considerados.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dC_1}{dt} + \frac{dC_2}{dt} + \frac{dC_3}{dt}$$

en la que dC_1/dt representa la variación de la concentración de oxígeno, considerado sólo el efecto del proceso de oxidación biológica, dC_2/dt la debida a la absorción y dC_3/dt la que tiene lugar por el efecto combinado de la respiración y la fotosíntesis.

El primer proceso, oxidación biológica, responde en la gran mayoría de los casos a una reacción de orden 1 con respecto a la concentración de materia biodegradable presente en cada momento, expresada como D.B.O. que queda por ser ejercida.

La formulación matemática de este proceso es, como ya se ha visto:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (Y-X)$$

siendo X la D.B.O. ejercida hasta el instante t , Y el valor límite de dicha propiedad, es decir, la D.B.O. inicial y K_1 la constante de velocidad del proceso en unidades de tiempo⁻¹.

Refiriendo X e Y al caudal total del río a partir del punto de vertido, la D.B.O. ejercida a un tiempo dado coincidirá con la cantidad de oxígeno consumida en ese mismo tiempo en el proceso de oxidación biológica, o sea:

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{dX}{dt} = -K_1 (Y-X)$$

El segundo proceso, absorción, puede formularse como:

$$\frac{dC_2}{dt} = K_2 (C^* - C)$$

donde C representa la concentración de oxígeno en el agua en un momento dado, C^* la de saturación y K_2 la constante de velocidad del proceso, en unidades de tiempo⁻¹.

No es posible establecer una formulación general, aplicable en toda la longitud del río, para los procesos de respiración y fotosíntesis; este último, por ejemplo, se encuentra sujeto a grandes fluctuaciones del día a la noche.

En el presente estudio y por razones de simplificación, se considerará que el proceso resultante fotosíntesis-respiración, supone, según el peso relativo de uno u otro, la aparición o desaparición de una cantidad constante de oxígeno por unidad de volumen de agua y en la unidad de tiempo, o sea:

$$\frac{dC_3}{dt} = \pm A$$

Considerando que predomina la fotosíntesis sobre la respiración, la ecuación que representa la evolución de la concentración de oxígeno por el efecto de los tres procesos considerados, puede escribirse, pues:

$$-\frac{dC}{dt} = K_1 \cdot (Y - X) - K_2 \cdot (C^* - C) - A$$

Como ya se indicó, X e Y han de venir referidos al caudal total del río a partir del punto de vertido.

De la integración de la expresión:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \cdot (Y - X)$$

con la condición límite: X = 0 para t = 0, resulta:

$$X = Y \cdot (1 - \exp(-K_1 \cdot t)) \quad ;$$

teniendo en cuenta, además, que:

$$t = \frac{S}{Q} \cdot L,$$

siendo S la superficie transversal del río, Q su caudal a partir del punto de vertido y L la longitud recorrida por el agua en el tiempo t, y sustituyendo en la expresión general queda:

$$\frac{dC}{dL} = \frac{S}{Q} (C^* \pm A) - \frac{S}{Q} \cdot K_2 \cdot C - \frac{S}{Q} \cdot K_1 \cdot Y \cdot \exp\left(-\frac{S}{Q} \cdot K_1 \cdot L\right)$$

integrando esta ecuación con la condición límite: $C = C_0$ para $L = 0$, se obtiene la expresión:

$$C = \left(\frac{K_1 \cdot Y}{K_2 - K_1} \pm C_0 - C^* - \frac{A}{K_2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{S}{Q} \cdot K_2 \cdot L\right) - \frac{K_1 \cdot Y}{K_2 - K_1} \cdot \exp\left(-\frac{S}{Q} \cdot K_1 \cdot L\right) \pm C^* \pm \frac{A}{K_2}$$

cuya representación gráfica es una curva con forma de cuchara, que presenta un mínimo para un valor de L :

$$L = \frac{Q}{S(K_2 - K_1)} \cdot \ln \left\{ \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_2 - K_1}{K_1 \cdot Y} \left(\frac{K_1 \cdot Y}{K_2 - K_1} \pm C_0 - C^* - \frac{A}{K_2} \right) \right\}$$

y un punto de inflexión para :

$$L = \frac{Q}{S(K_2 - K_1)} \cdot \ln \left\{ \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^2 \cdot \frac{K_2 - K_1}{K_1 \cdot Y} \left(\frac{K_1 \cdot Y}{K_2 - K_1} \pm C_0 - C^* - \frac{A}{K_2} \right) \right\};$$

expresiones complicadas sólo en apariencia ya que C^* , C_0 , Y , A , S , Q , K_1 y K_2 son constantes conocidas en cada caso.

Supóngase que las aguas residuales de una fábrica de 400 Tm/día de pasta al sulfato cruda vierten sin tratamiento alguno en un río de 13 m de anchura y 1,2 m de profundidad, cuyo caudal antes del punto de vertido es de 13.000 m³/h. El caudal de aguas residuales es de 1.700 m³/h y su D.B.O. puede tomarse igual a 200 ppm (referido al caudal de vertido). La concentración de oxígeno en el punto de vertido es de 8,5 ppm y el valor de equilibrio 10 ppm.

El resultado de los procesos de respiración y fotosíntesis - que tienen lugar en el agua del río en cuestión supone un aporte constante de 250 mg O₂/m³ de agua/día.

En cuanto a las constantes de velocidad, para la K_1 correspondiente a las Aguas III se ha encontrado en el apartado anterior un valor medio de $0,232 \text{ días}^{-1}$; se tomará este mismo valor para el efluente total, despreciando la variación que pudiese experimentar al diluirse las aguas residuales con las del río.

La constante K_2 , puede hallarse mediante la fórmula de Churchill (94):

$$K_2 = 0,066 \cdot V^{0,969} \cdot h^{-1,675}$$

en la que V es la velocidad del agua en kilómetros/día y h la profundidad del río en metros; K_2 resulta en unidades de días^{-1} .

Por tanto, ya se dispone de todos los datos necesarios para el cálculo de la concentración de oxígeno a lo largo de la longitud del río, a partir del punto de vertido:

$$C^* = 10 \text{ ppm}$$

$$C_0 = 8,5 \text{ ppm}$$

$$S = 13 \cdot 1,2 = 15,6 \text{ m}^2$$

$$Q = 13.000 \pm 1.700 = 14.700 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Y = 200 \cdot \frac{1.700}{14.700} = 23 \text{ ppm}$$

$$V = \frac{14.700}{15,6} = 940 \text{ m/h} \quad \langle \rangle \quad 22,6 \text{ Km/día}$$

$$K_1 = 0,232 \text{ días}^{-1} \quad \langle \rangle \quad 0,01 \text{ h}^{-1}$$

$$K_2 = 0,066 \cdot 22,6^{0,969} \cdot 1,2^{-1,675} = 1 \text{ días}^{-1} \quad \langle \rangle \quad 0,04 \text{ h}^{-1}$$

La expresión de $C=f(L)$ queda, entonces:

$$C = 5,92 \cdot \exp(-0,042 \cdot L) - 7,67 \cdot \exp(-0,011 \cdot L) \pm 10,25$$

Dando valores a L (en kilómetros) se obtienen los correspondientes de C (en ppm) y se puede así trazar el perfil del oxígeno disuelto en el agua del río, a partir del punto de vertido.

La concentración mínima de oxígeno se dará a una distancia;

$$L = 31,4 \cdot \ln(3,09) = 35,4 \text{ Km. ,}$$

siendo su valor :

$$C = 1,34 - 5,20 \div 10,25 = 6,4 \text{ ppm.}$$

7.- ESTUDIO ECONOMICO DEL METODO DE
TRATAMIENTO PROPUESTO

7. - ESTUDIO ECONOMICO DEL METODO DE TRATAMIENTO PROPUESTO.

7. 1. - DATOS DE PARTIDA :

Se pretende, en este apartado, realizar una estimación de los costes totales de una planta para el tratamiento de las aguas residuales - de una fábrica de 400 Tm/día de pasta al sulfato, cruda.

La cantidad de aguas residuales producida puede estimarse en 100 m³/Tm de pasta (75), (93); por tanto, el caudal total a tratar será:

$$400 \cdot 100 = 40.000 \text{ m}^3/\text{día} \approx 1.667 \approx 1.700 \text{ m}^3/\text{h} ,$$

que, tras la división de corrientes propuesta, se distribuirán de la siguiente manera:

Aguas I (20%)	340 m ³ /h
Aguas II (70%)	1.190 m ³ /h
Aguas III (10%)	170 m ³ /h

Las Aguas I y II serán tratadas de forma convencional, por métodos físicos las primeras y físico-químicos las segundas.

La cantidad de sólidos coagulables, mediante el tratamiento - ácido, en las Aguas III, se tomará igual a 1 Kg/m³ (tabla 6.2) y, en cuanto a los valores iniciales de sus principales parámetros contaminantes, se - adoptarán las cifras dadas en el apartado 6.2.4. para las Aguas III de partida, es decir:

- Aguas III de partida:

D.Q.O.	2.400 ppm
D.B.O.	600 ppm
Color	5.000 u.c. (a pH=7,5 y siendo la especie maderable <u>Fagus sylvatica</u>)

Para las Aguas I y II, después de tratadas por métodos físico y físico-químicos, es decir, en el instante anterior a su mezcla con las III, se adoptarán también los valores dados en el apartado 6.2.4., o sea:

- Aguas I después de tratadas por métodos físicos:

D. Q. O. 140 ppm

D. B. O. 110 ppm

Color 20 u. c.

- Aguas II después de tratadas por métodos físico-químicos:

D. Q. O. 75 ppm

D. B. O. 60 ppm

Color 20 u. c.

7.2.- DESCRIPCION GENERAL DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO:

En la figura 7.1, puede verse el diagrama de bloques (con balance de materia) de la instalación y, en la 7.2., el correspondiente diagrama de flujo con instrumentación. La parte correspondiente al sistema de adsorción se ha representado en las figuras 7.3. y 7.4.

Como ya se ha indicado, las Aguas I y II se tratarán por métodos físicos y físico-químicos convencionales.

Las I se hacen pasar primero a través de una reja de desbaste RJ(101), que retiene los sólidos de tamaño superior a 20 mm; posteriormente atraviesan un desarenador dinámico (SA-101), para pasar a un decantador (SD-103), en el que se separan los sólidos en suspensión que quedan en las aguas en cuestión. El líquido clarificado se mezcla con las Aguas II y III tratadas, para ser sometido, junto con ellas, a un proceso de depuración biológica; por su parte, los lodos procedentes del decantador se reúnen en una arqueta (AL-105) con los resultantes del tratamiento de coagulación y floculación de las Aguas II, se concentran por filtración a vacío (FT-101) y se envían a escombrera o al horno de cal de la fábrica de pasta.

La casa finlandesa RAUMA REPOLA ha puesto a punto un nuevo sistema que elimina incluso el filtro, ya que los lodos separados en la etapa de sedimentación se envían, junto con la corteza, al prensacortezas,-

donde, por prensado, se concentran hasta aproximadamente un 50% de humedad y se envían, juntamente con las cortezas, a una caldera especial para su combustión.

Las Aguas II sufren igualmente un desbaste previo, análogo al de las I (RJ-102), para ser sometidas posteriormente a un tratamiento de coagulación y floculación, mediante sulfato de alúmina, que se dosifica desde el tanque TD-107 al floculador-sedimentador SD-104; el líquido clarificado se reúne con las Aguas I y III tratadas y el conjunto se somete a un tratamiento de aireación, en tanto que los lodos siguen el mismo camino que los separados de las Aguas I.

Las Aguas III, objeto principal del presente trabajo, se recogen en una balsa de entrada (AL-101), que sirve a la vez para eliminar buena parte de los sólidos en suspensión que puedan llevar las aguas; de aquí se envían a la balsa de acidificación (TN-101), a la cual se alimenta el sulfúrico (al 10%) desde el tanque TD-101 mediante una bomba dosificadora (BD-101). La citada balsa de acidificación debe construirse cerrada en su parte superior y disponer de una salida para gases (H_2S); estará dividida en tres compartimentos, en los que se disminuye sucesivamente el pH del agua tratada, hasta alcanzar el de coagulación.

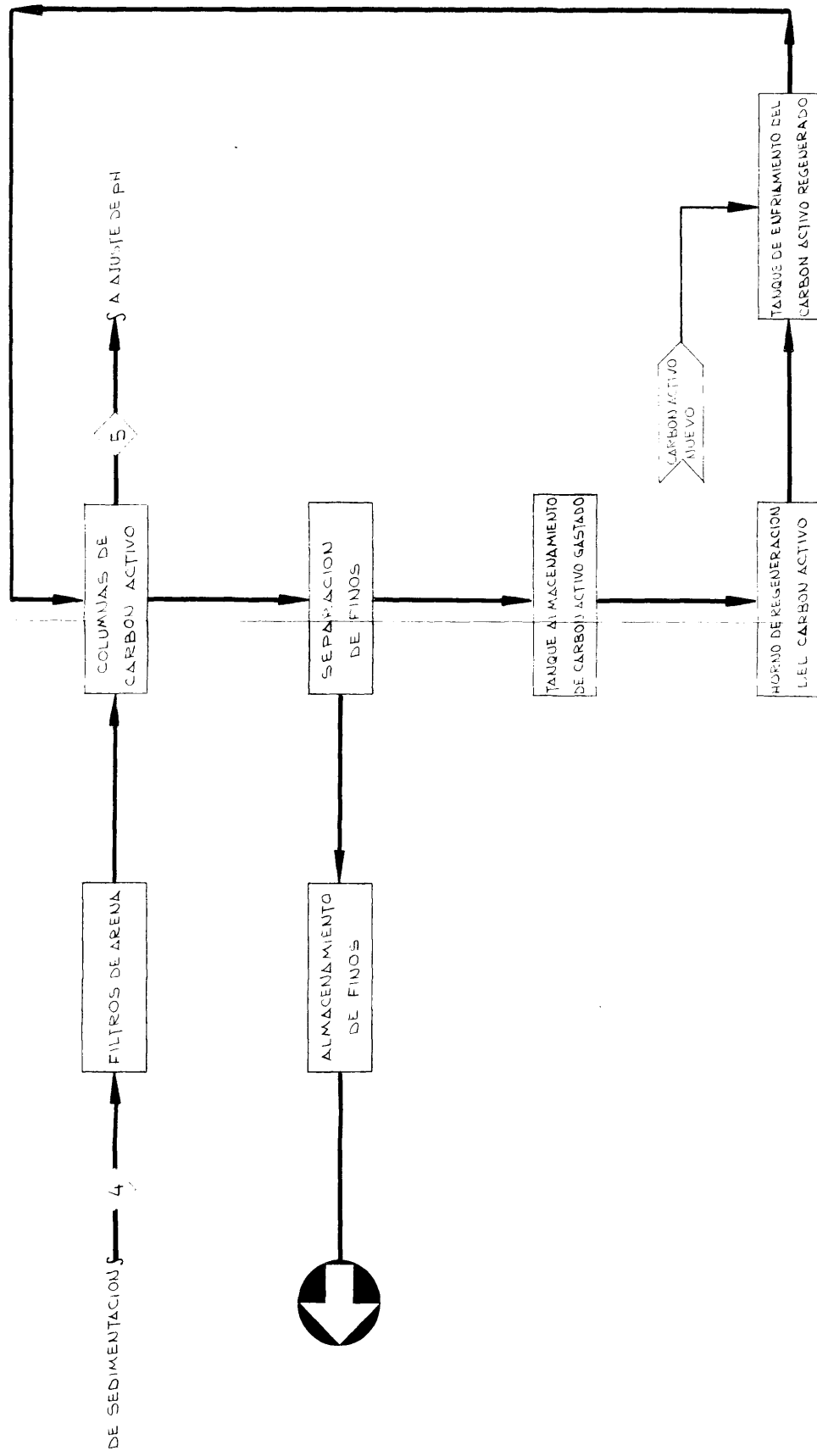
De la balsa de acidificación pasan las aguas al sedimentador SD-101; el líquido clarificado se trata por adsorción, si los valores de sus parámetros contaminantes así lo aconsejan, y se mezcla con las Aguas I y II, tratadas, para ser sometido junto con ellas, previo ajuste del pH (TN-102), a un proceso de depuración biológica en laguna de aireación (PA-101); se instalarán 7 aireadores de turbina (AR-101 A/B/C, etc) cada uno de los cuales irá montado sobre un flotador. A la laguna de aireación deben alimentarse fosfato amónico y urea que aportarán los elementos nutrientes, N y P, necesarios para el proceso; ambos productos se dosifican en disolución desde los tanques TD-102 y TD-103 respectivamente.

Los lodos lignínicos separados en el sedimentador SD-101 se concentran en el éspesador SD-102 con la ayuda del polielectrolito indicado en el apartado 6.1.5, que se disuelve en el tanque TD-105 y se dosifica desde el TD-106 en solución acuosa al 0,1%; los citados lodos se recogen en una arqueta (AL-104) y se deshidratan por centrifugación (SC-101) de donde se envían, si no encuentran salida como subproducto, al horno de cal de la fábrica de pasta o escombrera. Las aguas separadas en el espesador y en la centrífuga vuelven de nuevo a cabeza de tratamiento (AL-101).

El efluente total que abandona la laguna de aireación puede ser vertido o enviado de nuevo como agua de proceso a la fábrica de pasta. Su caudal debe controlarse mediante un canal medidor Parshall-Flume (MP-101).

La planta de tratamiento debe disponer de una balsa final de emergencia (AL-103) con capacidad suficiente para almacenar la cantidad de aguas parcial o totalmente intratadas a que pudiera dar lugar la avería de alguno de los aparatos.

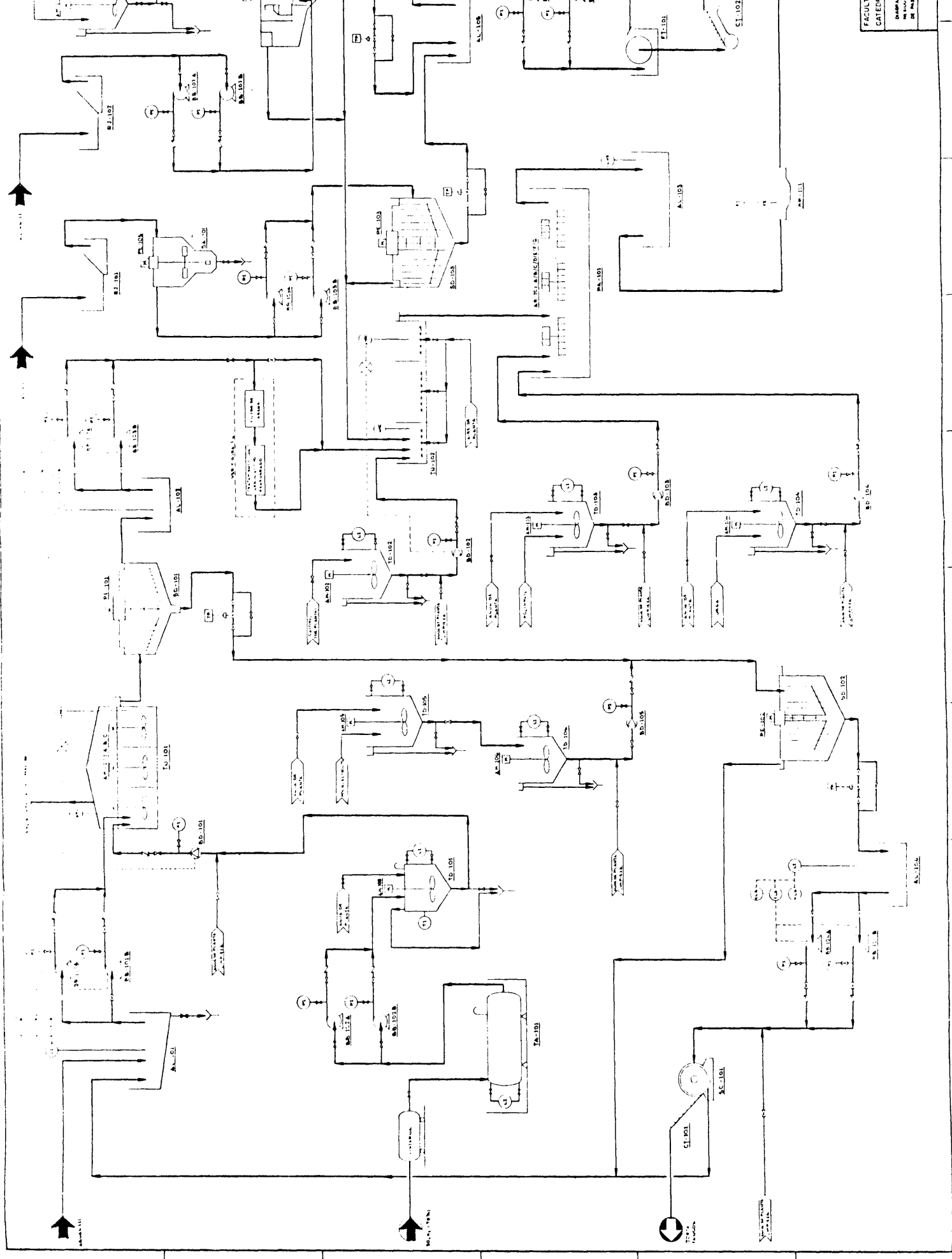
El sistema de adsorción consta de 4 filtros de arena (FA-101 A/B y FA-102 A/B), 2 columnas de carbón activo (CL-101 y CL-102) tamiz para separación de finos (SV-101), tanque de almacenamiento de carbón activo usado (TD-108), horno de regeneración (HR-101), tanque de enfriamiento (TD-109), una bomba para impulsión del carbón y otra para el agua de lavado de los filtros de arena. Las distintas bombas, tanto centrífugas como dosificadoras, colocadas a lo largo de la instalación están representadas en el diagrama de flujo de la figura 7.2 y especificadas más adelante en la lista de equipo.



FACULTAD DE CIENCIAS
 CATEDRA DE QUIMICA II
 TESIS DOCTORAL

DIAGRAMA DE ADSORCION PARA

FIGURA Nº 7.3



Vertical text on the right side of the page, likely containing a title or description of the process. The text is oriented vertically and is partially cut off at the bottom.

7.3.- CALCULOS JUSTIFICATIVOS

7.3.1.- Balances de materia

El cuadro que acompaña a la figura 7.1 recoge las cantidades de agua y de sólidos, así como los valores de algunas de las características de las aguas en distintos puntos de la instalación. Las cantidades de reactivos a añadir se indican también en la citada figura.

Para las Aguas I, el caudal a tratar es de $340 \text{ m}^3/\text{h}$, y éste es prácticamente el que llega al punto de mezcla con las II y III, ya que el líquido clarificado procedente del decantador SD-103 se une al separado en la operación final de filtración (FI-101).

Análogamente, de Aguas II entran $1190 \text{ m}^3/\text{h}$ en la planta de tratamiento y prácticamente la misma cantidad llega al lugar de reunión de las tres corrientes.

El volumen de lodos resultantes del tratamiento de las Aguas I y II puede estimarse en un 2-3% del volumen inicial de aguas a tratar; por tanto, el filtro FT-101 recibirá como máximo:

$$(1190 + 340) \cdot 0,03 = 46 \approx 50 \text{ m}^3 \text{ de lodos/h}$$

El caudal de Aguas III resultantes del proceso de fabricación es de $\approx 170 \text{ m}^3/\text{h}$ pero, teniendo en cuenta las cantidades de agua recicladas desde el espesador y la centrífuga a la balsa de entrada, de ésta salen $198 \text{ m}^3/\text{h}$ de aguas a tratar.

Los balances correspondientes a las Aguas III, hasta su mezcla con las I y II, ya quedaron establecidos en el apartado 6.1.5. Recogiendo los resultados allí obtenidos, el caudal de líquido claro que abandona el sedimentador SD-101 es de $170 \text{ m}^3/\text{h}$ que son los que se juntan con

las Aguas I y II ya tratadas) y el de lodos, $28 \text{ m}^3/\text{h}$ con una concentración del $0,7 - 0,8\%$ en sólidos. En el espesador, el volumen de lodos se reduce a la mitad; por tanto, abandonan el mismo para entrar en la centrífuga, unos $14 \text{ m}^3/\text{h}$ de lodos con una concentración aproximada del $1,5\%$ en sólidos. De la centrífuga salen $593,6 \approx 600 \text{ Kg/h}$ de pasta de los que ≈ 150 son de sólidos. Los caudales de agua que se reciclan a la balsa AL-101, tanto del espesador como de la centrífuga, se aproximan a $14 \text{ m}^3/\text{h}$ cada uno; su suma corresponde a los $28 \text{ m}^3/\text{h}$ antes indicados, que con los $170 \text{ m}^3/\text{h}$ de Aguas III que produce la fábrica de pasta hacen $198 \text{ m}^3/\text{h}$, que es el caudal que se alimenta a la balsa de acidificación.

En el punto de mezcla de las Aguas I, II y III, el caudal será:

$$340 + 1.190 + 170 = 1.700 \text{ m}^3/\text{h}$$

Una vez ajustado su pH a un valor próximo a la neutralidad, se somete a un tratamiento de depuración biológica en la laguna de aireación PA-101. Para el ajuste del pH se empleará hidróxido cálcico de la fábrica de pasta; téngase en cuenta que, aunque las Aguas III quedan, después del tratamiento ácido, a $\text{pH} = 3,5 - 4$, su caudal es muy pequeño comparado con el de las I y II que, dada su procedencia, deben ser neutras o ligeramente alcalinas, con lo que bastará una pequeña dosis de Ca(OH)_2 para ajustar el pH de la corriente total a un valor próximo a 7.

De la laguna de aireación salen $1700 \text{ m}^3/\text{h}$ de agua a vertido o reutilización por parte de la fábrica de pasta (véase apartado 6.2.4); en dicho apartado se vio también con detalle la evolución de las propiedades de las aguas a lo largo del tratamiento.

En cuanto a las cantidades de reactivos y otros productos a añadir, son:

- Ácido sulfúrico (R_1): Se empleará H_2SO_4 comercial (98%); la cantidad necesaria es de $\approx 1 \text{ Kg/m}^3$ (tabla 6.17), es decir, 170 Kg/h .

Esta dosis de ácido, en la práctica seguramente resultará menor, ya que el pH inicial de las Aguas III de fábrica es muy probable que sea inferior al de las preparadas en el laboratorio para el presente trabajo.

- Polielectrolito (R_2) : Se empleará para espesar los lodos - procedentes del sedimentador SD-101, siendo suficiente una dosis de 20 g de polielectrólito por m^3 de lodo (apartado 6.1.5), o sea:

$$20 \cdot 10^{-3} \cdot 28 = 0,56 \text{ Kg/h}$$

- Fosfato amónico (R_3) : Se añade a la laguna de aireación para aportar la cantidad de P necesario como nutriente. Esta cantidad es - de 1 Kg P/100 Kg D.B.O. ; como la D.B.O. de las aguas a la entrada a la laguna de aireación es de ≈ 110 ppm y su caudal $1700 \text{ m}^3/\text{h}$, la dosis de fósforo será:

$$\frac{110 \cdot 10^{-3} \cdot 1.700 \cdot 1}{100} = 1,87 \approx 1,9 \text{ Kg/h}$$

Puede esperarse un contenido en fósforo en estas aguas de al menos 0,3 ppm, lo que supone:

$$0,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1.700 = 0,5 \text{ Kg/h}$$

deberán añadirse, por tanto, $1,9 - 0,5 = 1,4 \text{ Kg P/h}$, lo que supone una dosis de fosfato amónico de :

$$\frac{149}{31} \cdot 1,4 = 6,7 \text{ Kg/h}$$

- Urea (R_4) : Proporciona el nitrógeno que falta para completar la cantidad necesaria del mismo; ésta es de 4 Kg N/100 Kg D.B.O. , es decir :

$$\frac{110 \cdot 10^{-3} \cdot 1.700 \cdot 4}{100} = 7,48 \approx 7,5 \text{ Kg/h}$$

En estas aguas cabe esperar un contenido en nitrógeno de 2 ppm, lo que supone:

$$2 \cdot 10^{-3} \cdot 1.700 = 3,4 \text{ Kg N/h}$$

como la cantidad de nitrógeno aportada por el fosfato amónico es :

$\frac{42}{149} \cdot 6,7 = 1,88 \approx 1,9 \text{ Kg/h}$, deben añadirse: $7,5 - 3,4 - 1,9 = 2,2 \text{ Kg N/h}$,

es decir , $\frac{60}{28} \cdot 2,2 = 4,7 \text{ Kg urea/h}$.

Parte de las cantidades de P y N necesarias podrían ser --
aportadas por las aguas fecales de la fábrica, sin que pueda predecirse
en este estudio su cuantía; por otra parte, habría que tener en cuenta si
la incorporación de las aguas fecales a la laguna de aireación, para un --
tratamiento conjunto, pudiera influir desfavorablemente sobre las carac-
terísticas del efluente final, aunque este punto no parece muy problemá-
tico ya que, en cualquier caso, el caudal de aguas fecales sería muy pe -
queño comparado con el total de Aguas I, II y III.

- Sulfato de alúmina (R_5) : Se añade a las Aguas II en una do -
sis aproximada de 100 ppm del producto comercial (por analogía con las -
cantidades empleadas para aguas blancas de papelera), lo que supone:

$$1.190 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 119 \text{ Kg/h}$$

como se ve, es una cantidad relativamente elevada, que podría reducirse,
sin embargo, ensayando el efecto de determinados polielectrolitos sobre
estas aguas, lo cual se sale de los objetivos concretos del presente traba -
jo.

7.3.2. - Diseño de los aparatos :

La lista de equipo que aparece más adelante recoge, además
de las dimensiones de los aparatos (incluidos los de obra civil), los mate-
riales de construcción, así como el caudal y la potencia de cada una de -
las bombas; en el presente apartado se detallan los cálculos efectuados.

La parte de la instalación correspondiente a las Aguas III --
consta de los siguientes aparatos, incluidos los de obra civil:

- Balsa de entrada (AL-101) : Se calculará para un tiempo -
de retención de 1h ; el volumen será, por tanto de 200 m^3 , ya que a los

170 m³/h de Aguas III que produce la fábrica se suman los caudales de vueltos a cabeza desde el espesador y la centrífuga .

Esta balsa puede construirse de hormigón, con una ligera pendiente y una altura media de 2 m, con lo que la superficie ocupada sería de 100 m² (100x100).

- Balsa de acidificación (TN-101) : Como ya se indicó en el apartado 7.2, debe construirse cerrada, con una salida para H₂S, que puede recuperarse o eliminarse mediante chimenea. Estará dividida en tres compartimentos, cada uno de los cuales dispondrá de un agitador (AM-101 A/B/C).

Basta con un tiempo de retención de 15 minutos, con lo que el volumen necesario sería:

$$V = 0,25 \cdot 200 = 50 \text{ m}^3$$

al que habría que sumar un 20 % más para gases; por tanto queda un volumen de 60 m³, que con una altura de 2 m supone 30 m² de superficie, es decir 10 x 3 m, ya que así resultarían tres compartimentos de 3 x 3 aproximadamente; los tabiques de separación pueden construirse de 1,8 m de altura.

El material de construcción será hormigón, protegido interiormente mediante un recubrimiento epoxi antiácido.

- Depósito de almacenamiento de H₂SO₄ concentrado (TA-101) : Se calculará de modo que quede asegurada una reserva de ácido del 98 % para dos semanas.

Con un depósito cilíndrico de 3,5 m de diámetro y 3,5 m de altura se consigue un volumen de 33,6 m³ que permite disponer de ácido durante un tiempo de :

$$\frac{33,6}{170 \cdot 24 / 1.800} = 15 \text{ días}$$

Este depósito puede construirse de acero al carbono y debe disponer de un respiradero.

- Tanque para dilución y dosificación del H_2SO_4 (TD-101): En él se rebaja la concentración del ácido hasta el 10%, mediante agua de planta; la dosis de H_2SO_4 al 10% que es necesario añadir como coagulante será de :

$$\frac{170}{0,1} = 1.700 \text{ Kg/h}$$

es decir, un volumen de :

$$\frac{1.700}{1.070} = 1,6 \text{ m}^3/\text{h} ,$$

insignificante en comparación con el caudal de Aguas III.

Con un tanque cilíndrico de 1,6 m de diámetro y 1,6 m de altura se consigue un volumen de 3,2 m³, más que suficiente.

Como material de construcción puede emplearse poliéster reforzado con fibra de vidrio.

- Sedimentador (SD - 101) : Ya ha sido calculado en el apartado 6.1.5, obteniéndose los siguientes resultados:

Diámetro	18,5 m
Altura	3 m
Velocidad ascensional	0,63 m ³ /m ² /h

Se construirá de hormigón con recubrimiento interior análogo al indicado para la balsa de acidificación.

El equipo (PE-101) constará de un puente giratorio de 9,25 m de luz, con pasarela de acceso, barandillas, raquetas barredoras y carro tractor exterior, motovariador reductor para accionamiento del puente y limitadores del par máximo para protección del motovariador reductor.

- Tanque de disolución de polielectrolito (TD-105): La cantidad de polielectrolito a añadir a los lodos es de 0,56 Kg/h , que se dosifican en disolución acuosa de 1 g/l de concentración; el caudal de esta disolución será, por tanto de 0,56 m³/h .

Para disolver el polielectrolito empleado se recomienda un tiempo de tres horas, lo que supone un volumen para el tanque de :

$$0,56 \cdot 3 = 1,68 \approx 1,7 \text{ m}^3,$$

que se consigue con un tanque cilíndrico de 1,3 m de diámetro y 1,3 m de altura.

- Tanque para dosificación de polielectrolito (TD-106): Desde él se dosifica la disolución de polielectrolito preparada en el tanque anterior. Con 1 m de diámetro y 1 m de altura se consigue un volumen de 0,8 m³, más que suficiente.

Como material de construcción se recomienda en los catálogos informativos acero suave.

- Espesador de lodos (SD-102) : En el apartado 6.1.5, se obtuvieron para el mismo los siguientes datos de diseño:

Diámetro	13,5 m
Altura	2 m
Velocidad ascensional	0,08 m ³ /m ² /h

Como material de construcción se utilizará hormigón, protegiendo la pared interior con recubrimiento epoxi antiácido.

El equipo (PE-102) es análogo al descrito para el sedimentador SD-101 con un puente de 6,25 m de luz.

- Arqueta para lodos (AL-104): Recibe los lodos procedentes del espesador, alimentándolos a la centrífuga. Con una balsa de 4 x 4 x 2 m se consigue un volumen de 32 m³, ligeramente superior al doble del caudal horario de lodos que abandonan el espesador.

Puede construirse de hormigón, con recubrimiento antiácido en paredes interiores.

- Centrífuga (SC-101): Concentra los lodos procedentes del espesador; como ya se ha indicado, el caudal de éstos es $\approx 14 \text{ m}^3/\text{h}$.

Puede utilizarse una centrífuga tipo superdecánter con capacidad para tratar $15 \text{ m}^3/\text{h}$ de lodos y construida de acero inoxidable (fangos ácidos).

La instalación de adsorción para las Aguas III consta de :

- Balsa de entrada (AL-102) : Análoga a la AL-104, ya descrita. Recibe el líquido clarificado procedente del sedimentador SD-101.

- Filtros de arena (FA - 101 A/B y FA-102 A/B): Retienen las partículas en suspensión que pudiesen llevar las aguas, a fin de que no perjudiquen la acción posterior del adsorbente.

El diámetro de estos aparatos no conviene que supere los 3 m y la velocidad de paso a columna vacía no debe ser mayor de $10 - 15 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$.

Con un filtro de 3 m de diámetro, se consigue un área de $7,1 \text{ m}^2$; como el caudal de aguas a tratar es de $170 \text{ m}^3/\text{h}$, la velocidad antes indicada será:

$$v = \frac{170}{7,1} = 24 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}, \text{ valor excesivamente alto.}$$

El agua debe pasar, pues, cada vez, a través de dos filtros de 3 m de diámetro cada uno, con lo que $v = 12 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$; hacen falta, - por tanto, cuatro filtros (dos en funcionamiento y dos en limpieza).

Como material de construcción puede emplearse acero al carbono.

Teniendo en cuenta que las Aguas III, después del tratamiento de coagulación con ácido, tienen un pH = 3,5 - 4, las paredes interiores deben protegerse mediante un recubrimiento epoxi antiácido. La altura de cada columna será de 1,5 m, de los cuales 1 m estará ocupado por el lecho de arena.

La limpieza se realizará mediante agua de planta, de la que se necesita un caudal de $3,5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ por cada uno de los dos filtros que se limpian a la vez, lo que representa un 4% del caudal de agua filtrada (76).

- Columnas de adsorción (CL-101 y CL-102) : Para tratamiento de aguas residuales se recomienda una velocidad de paso a columna vacía de 0,2 - 0,4 m/min. es decir, $12 - 24 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$.

Con un diámetro de 3,5 m, el área resulta igual a $9,6 \text{ m}^2$; como el caudal a tratar es de $170 \text{ m}^3/\text{h}$, el valor de v será:

$v = \frac{170}{9,6} = 17,7 \approx 18 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, que se encuentra dentro del intervalo señalado.

Son necesarias dos columnas iguales (mientras uno de los lechos adsorbe, el otro se regenera) cuya longitud será de 4 m, de los cuales 3 estarán ocupados por el lecho de carbón activo; esto supone, como ya se vio antes, una masa de 25.960 Kg de adsorbente entre las dos columnas.

El tiempo de contacto será:

$$t = \frac{V_h}{Q}$$

siendo Q el caudal de agua a tratar y V_h el volumen de huecos en el lecho; tomando para la porosidad un valor del 40%, resulta:

$$t = \frac{\frac{\pi}{4} \cdot 3,5^2 \cdot 3 \cdot 0,4}{170/60} = 4 \text{ min}$$

que, aunque se encuentra por debajo de los valores recomendados para tratamiento de aguas residuales por adsorción, parece totalmente válido ya que, como se vio en el apartado 6.2.2., se trata en este caso de un proceso muy rápido.

Como material de construcción se utilizará acero al carbono, con recubrimiento antiácido en las paredes interiores.

- Tamiz vibrador (SV-101): Mediante él se separan las partículas de carbón cuyo tamaño sea inferior al mínimo deseado, que oscila de 0,4 - 0,6 mm. La luz de malla será, por tanto de 0,4 mm. formada por alambres de acero inoxidable. El aparato dispondrá de un motor de 2 CV.

- Tanque de almacenamiento de finos (TD-110): La cantidad de carbón activo regenerado en cada ciclo es de:

$$\frac{25.960}{2} = 12.480 \text{ Kg,}$$

de los que un 1-2% se pierden como finos, es decir, aproximadamente 250 Kg. Un depósito de poliéster de 1 m³ de capacidad es, pues, más que suficiente para almacenar la fracción de finos producida por ciclo.

- Tanque de almacenamiento de carbón activo usado (TD-102): Desde él se alimenta al horno el adsorbente a regenerar.

El tiempo total invertido en la regeneración de uno de los dos lechos debe ser igual o menor que el de duración del otro en adsorción, es decir:

$$t = \frac{12.480}{170 \cdot 1,2} = 61 \text{ h}$$

ya que el caudal a tratar es de 170 m³/h y la dosis de carbón activo - 1,2 Kg/m³.

En este periodo de tiempo ha de regenerarse la carga y - bombearse desde el tanque de enfriamiento (TD-109) de nuevo a la columna.

Si la primera de las dos operaciones se realiza en 40 h ,
quedan 21 para la segunda, lo que supone emplear una bomba mono con
capacidad para impulsar:

$$\frac{12.480}{21} = 594 \approx 600 \text{ Kg/h} ,$$

que en suspensión acuosa al 5 % supone un caudal de aproximadamente
 $12 \text{ m}^3/\text{h}$.

La cantidad horaria de carbón activo regenerado será:

$$\frac{12.480}{40} = 312 \text{ Kg/h}$$

por tanto, un depósito de idénticas características que el TD-110 antes
descrito, cumple perfectamente el objetivo deseado.

- Horno de regeneración (HR-101): Se utilizará un horno -
cilíndrico de pisos con circulación de aire precalentado con gas.

La temperatura en los pisos centrales debe alcanzar los -
800 - 900 °C. El aire caliente recorre el horno de abajo arriba y el ad
sorbente a regenerar en sentido contrario.

La carga varía de 10 a 20 Kg de carbón activo/m²/h (91);
tomando un valor intermedio y teniendo en cuenta que la cantidad a rege
nerar es de 312 Kg/h , resulta una superficie de radiación de 20,8 \approx 21 m².
Si el horno tiene cuatro pisos, la superficie indicada se consigue con
un diámetro y altura interiores de 1,4 m.

- Tanque de enfriamiento de carbón activo regenerado (TD-109)
Desde aquí se devuelve el carbón activo a la columna de adsorción, des
pués de rebajada su temperatura.

Un tanque circular de 4,2 m de diámetro y 2,10 m de altura
tiene capacidad suficiente para almacenar el volumen de adsorbente re-
generado en cada ciclo, que será prácticamente el correspondiente a uno
de los dos lechos, es decir :

$$\frac{\pi}{4} \cdot 3,5^2 \cdot 3 = 28,8 \approx 29 \text{ m}^3$$

Como material de construcción puede emplearse acero al - carbono.

Para el tratamiento de las Aguas I se necesita:

- Reja de desbaste (RJ-101): Su objeto es separar los sólidos de tamaño relativamente grande (superior a 20 mm) que pudieran interferir las operaciones posteriores de depuración.

Estará formada por barras de acero de 10 mm de diámetro, con una abertura entre ellas de 20 mm y se colocará, con una inclinación de 45° sobre la horizontal, en el canal de entrada de las Aguas I; las dimensiones de la reja serán de 1 x 0,6 m.

- Desarenador dinámico (SA-101): Para eliminar del influente granos de arena y finos de carácter mineral se elegirá un desarenador circular dinámico.

Se recomienda una velocidad ascensional de 27 m³/m²/h y un tiempo de retención de 3 a 4 minutos para eliminar partículas de tamaño < 0,25 mm.

Como el caudal de Aguas I es de 340 m³/h , el área del sedimentador resulta:

$$A = \frac{340}{27} = 12,6 \text{ m}^2$$

lo que supone un diámetro de 4 m.

Con una altura de 2 m. , el tiempo de retención será:

$$t = \frac{0,785 \cdot 4^2 \cdot 2}{340/60} = 4,4 \text{ min.}$$

El equipo (PE-105) constará de un agitador con impulsor - de tipo turbina (motor de 1 CV) y sistema de extracción mediante tornillo sin fin.

- Decantador (SD-103): Su objeto es la eliminación de los sólidos en suspensión (fibras, etc) que quedan en las Aguas I.

Para el cálculo del área se tomará una velocidad ascensional de $1,35 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, resultando:

$$A = \frac{340}{1,35} = 252 \text{ m}^2$$

Con un diámetro de 18 m se consigue un área de 254 m^2 ; si la altura es de 3 m, se obtiene para el tiempo de retención un valor de:

$$t = \frac{254 \cdot 3}{340} = 2,25 \text{ h}$$

El equipo será análogo al descrito para el sedimentador -- SD-101.

- Arqueta para lodos (AL-105): Recibe los fangos separados de las Aguas I y II en los sedimentadores SD-103 y SD-104, respectivamente; estos pueden representar el 2 - 3% del caudal total de Aguas I y II, es decir, tomando el valor más alto:

$$(340 + 1.190) \cdot 0,03 = 45,9 \approx 46 \text{ m}^3/\text{h} .$$

Con una balsa de hormigón de $5 \times 5 \times 2 \text{ m}$ se consigue un volumen de 50 m^3 , más que suficiente.

- Filtro rotatorio de vacío (FT-101) : Mediante este aparato se concentran los lodos antes citados.

El vacío empleado suele ser de unos 300 mm de Hg; en cuanto al caudal de lodos a filtrar es, como ya se ha indicado de $45 - 50 \text{ m}^3/\text{h}$.

La instalación para el tratamiento de las Aguas II consta de:

- Reja de desbaste (RJ-102): Análoga a la descrita para las Aguas II, excepto en las dimensiones que son ahora de $1,8 \times 1,2 \text{ m}$.

- Floculador-sedimentador (SD-104): A él se alimentan las Aguas II y la dosis necesaria de sulfato de alúmina, que se ponen en contacto en la zona central, en la que tiene lugar la formación de los flóculos, que sedimentan en la región exterior concéntrica y se recogen en el fondo.

La especial construcción de este tipo de sedimentadores permite una mayor velocidad para el proceso, pudiéndose tomar un valor de $V_a = 2,5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$; el área será, por tanto:

$$A = \frac{1.190}{2,5} = 476 \text{ m}^2$$

Con un diámetro de 25 m se consigue un área de 490 m². La altura será de 3,5 m, con lo que el tiempo de retención resulta:

$$t = \frac{490 \cdot 3,5}{1.190} = 1,44 \text{ h} .$$

- Tanque para disolución y dosificación de sulfato de alúmina (TD-107): Desde él se alimenta el coagulante en cuestión al floculador-sedimentador antes descrito.

La dosis de sulfato de alúmina, referida al producto comercial, se estableció en el apartado 7.3.1 en 119 Kg/h, que suele añadirse en disolución al 40%, es decir, de esta disolución deberá dosificarse:

$$\frac{119}{0,4} = 297,5 \approx 300 \text{ Kg/h}$$

Tomando para la misma una densidad de 1,2 g./cm³, el volumen ocupado por la citada cantidad de solución coagulante será de 0,25 m³

Con un tanque circular de 1,10 m de diámetro y 1,10 m de altura se consigue un volumen de 1 m³ que permite un tiempo de disolución de 4 h, más que suficiente.

Como material de construcción puede emplearse poliéster reforzado con fibra de vidrio o PVC.

El tanque constará de un agitador que se especifica en la lista de equipo.

Finalmente, los elementos comunes a las Aguas I, II y III son los siguientes:

- Balsa de neutralización (TN-102): En ella se ajusta el pH a un valor próximo a la neutralidad, como paso previo para el tratamiento biológico posterior.

Esta balsa es análoga a la de acidificación descrita para las Aguas III (TN-101), pero abierta en la parte superior; la agitación se realizará mediante aire introducido por la parte inferior.

Se construirá de hormigón y constará de tres compartimentos paralelepípedicos de 6,9 x 6,9 x 3 m. cada uno, con lo que el volumen total resulta igual a 428,5 m³ y el tiempo de retención, por tanto:

$$t = \frac{428,5}{340 + 1.190 + 170} = 0,25 \text{ h } \langle \rangle 15 \text{ min.}$$

Las paredes interiores deben protegerse mediante recubrimiento epoxi.

- Tanque para dosificación de hidróxido cálcico (TD-102): Como ya se ha indicado, la fábrica de pasta dispone de este producto.

La dosis que del mismo debe añadirse para ajustar el pH de las aguas antes del tratamiento biológico será pequeña ya que, aunque las Aguas III son ácidas (pH= 3,5 - 4), su caudal representa tan solo el 10% del total, correspondiendo el 90% restante a las I y II, que, dada su procedencia, deben ser neutras o ligeramente alcalinas.

Suponiendo una dosis de 50 ppm, como CaO, la cantidad horaria del mismo será:

$$0,05 \cdot 1.700 = 85 \text{ Kg.}$$

El tanque en cuestión recibirá el reactivo en forma de Ca(OH)_2 , procedente del apagador de cal de la fábrica de pasta, en el que la lechada se forma con aproximadamente 70 g CaO/l (4); por lo tanto, el caudal de ésta añadido a la balsa de neutralización será de:

$$\frac{85}{70} = 1,2 \text{ m}^3/\text{h}$$

Con un tanque de 1,5 m de diámetro y 1,5 m de altura se consigue un volumen de $2,6 \text{ m}^3$, más que suficiente; puede construirse de poliéster reforzado con fibra de vidrio y constará de un agitador -- que se especifica en la lista de equipo.

- Laguna de aireación (FA-101): Se calculará para un tiempo de retención de 4 días; por tanto, el volumen necesario será:

$$1.700 \cdot 24 \cdot 4 = 163.200 \text{ m}^3,$$

que con una profundidad media de 8 m, supone un área de :

$$\frac{163.200}{3} = 54.400 \text{ m}^2 ;$$

ya han sido calculadas las cantidades de N y P que deben añadirse como nutrientes; en cuanto a las necesidades de oxígeno, pueden estimarse entre 1 y $1,3 \text{ Kg O}_2/\text{Kg}$ de D.B.O. Tomando el valor más alto y, dado que la D.B.O. del influente es de 110 ppm, la cantidad de oxígeno necesaria resulta:

$$110 \cdot 10^{-3} \cdot 1.700 \cdot 1,3 = 243 \text{ Kg/h}$$

Parte de esta cantidad es aportada por aireación natural a través de la superficie libre del agua y el resto habrá de ser suministrado por aireación forzada.

La cantidad horaria de oxígeno, en kilogramos, transferida por cada metro cuadrado de superficie, por aireación natural, vale :

$$f \cdot \frac{du}{dy} \cdot \frac{\text{déficit de oxígeno}}{\text{concentración de saturación}},$$

donde f representa la profundidad media de la laguna, en metros, y du/dy el gradiente de agitación o renovación de superficie, cuyo valor oscila entre $0,5 \cdot 10^{-3}$ y $20 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/h} \cdot \text{m}^2/\text{m}$; tomando el primer valor, para tener un margen de seguridad, resulta:

$$f \cdot \frac{du}{dy} = 15 \cdot 10^{-4} \text{ Kg/h} \cdot \text{m}^2$$

La concentración de saturación de O_2 puede considerarse igual a 9 ppm, y la cantidad del mismo disuelto, igual a 1,5 ppm; por tanto, resulta una oxigenación natural de:

$$15 \cdot 10^{-4} \cdot (9 - 1,5)/9 = 12,5 \cdot 10^{-4} \text{ Kg/h} \cdot \text{m}^2,$$

como la superficie de la laguna es de 54.400 m^2 , la cantidad de O_2 aportada por aireación natural será:

$$54.400 \cdot 12,5 \cdot 10^{-4} = 67,5 \text{ Kg/h},$$

por tanto, habrán de ser suministrados $243 - 67,5 = 175,5 \text{ Kg O}_2/\text{h}$, por aireación mecánica, mediante aireadores de turbina, cuya capacidad varía desde 1 hasta $3 \text{ Kg O}_2/\text{CV/h}$; tomando el primer valor, la potencia total necesaria será de 175,5 CV. Instalando aireadores de 40 CV, cuya potencia efectiva es de 36 CV, se necesitarán $175,5/36 = 4,8$, o sea, 5 aireadores.

Las necesidades de agitación por turbina varían entre 1,8 y 18 CV de potencia instalada por cada 1.000 m^3 ; como el volumen de la laguna es de 163.200 m^3 , con los cinco aireadores antes citados se conseguirían:

$$5 \cdot 40 / 163,2 = 1,2 \text{ CV} / 1.000 \text{ m}^3,$$

que está por debajo del valor mínimo indicado.

Instalando siete aireadores, la cifra anterior resulta:

$$7 \cdot 40 / 163,2 = 1,7 \text{ CV} / 1.000 \text{ m}^3$$

Se instalarán, por tanto, siete aireadores superficiales de turbina, de 40 CV de potencia nominal, montados sobre flotadores.

La temperatura del agua es un factor de gran influencia sobre la eficacia del tratamiento biológico.

Se producen pérdidas de calor por evaporación, convección y radiación, y ganancias debido a la radiación solar; la ecuación de equilibrio térmico es:

$$\frac{Z \cdot A}{Q} = \frac{T_i - T_w}{T_w - T_a} ,$$

donde A representa la superficie libre de la laguna, en metros cuadrados, Q el caudal en metros cúbicos/día, T_i la temperatura del influente en grados centígrados, T_w la del agua en la laguna, T_a la ambiente y Z es un coeficiente que engloba la acción de transmisión del calor a través de la superficie, efecto adicional debido a la acción del bombeo de las turbinas y humedad ambiente; vale $0,48 \text{ m}^3/\text{día}/\text{m}^2$.

Tomando las siguientes temperaturas medias:

- Invierno : $T_i = 18^\circ\text{C}$
 $T_a = 12^\circ\text{C}$
- Verano : $T_i = 29^\circ\text{C}$
 $T_a = 23^\circ\text{C}$,

se obtienen para T_w los valores de 16°C en invierno y 26°C en verano.

Los datos suministrados por INFILCO, para laguna de aireación intensa señalan que con un tiempo de retención de 4 días, la eficacia del tratamiento biológico es del 77% cuando la temperatura del agua es de 10°C , 82% cuando es de 20°C y 84,5% si es igual a 30°C . Para estos mismos valores de la temperatura, DEPURAGUA, señala unos porcentajes superiores, en cuanto a la eficacia del tratamiento biológico de aireación se refiere.

La reducción de la D. B. O. puede estimarse, pues, en este caso, próxima al 80 %.

La laguna se construirá excavada en el terreno e impermeabilizada interiormente.

- Balsa de emergencia (AI-203) : Si se produjese una avería en alguno de los aparatos, las aguas residuales abandonarían la planta sin haber sido tratadas o, al menos, sin un tratamiento completo. Como previsión contra esta circunstancia debe construirse siempre una balsa final de emergencia, que suele calcularse para un tiempo de retención de un día. En este caso, la capacidad de la fábrica de pasta, así como el tamaño de la planta de tratamiento de las aguas residuales, permiten pensar en la existencia de un almacén de repuestos y equipo de reparaciones capaces de subsanar una avería en el tiempo que dura un turno de trabajo, es decir, 8 horas.

El volumen de la balsa en cuestión, resulta, pues:

$$V = 1.700 \cdot 8 = 13.600 \text{ m}^3$$

que con una profundidad media de 3 m, supone una superficie de 4.500 m².

Estas balsas se construyen excavadas en el terreno, compactando adecuadamente el suelo.

7.4.- PRESUPUESTO :

En el presente apartado aparecerán dos listas, una para los elementos de equipo propiamente dicho y otra para la obra civil, en las que se indica, junto a una breve descripción de cada uno, el valor, en pesetas, de los mismos. En ambas listas se ha seguido un orden alfabético que facilite una rápida localización. En una de las columnas, bajo el epígrafe Adscripción, se indica la parte de la instalación, tratamiento de las Aguas I, II, III o su conjunto (T), a la que pertenece cada uno de los elementos de la planta.

Posición	Concepto	nº de unidades	Adscripción	Valor (ptas)
AM-101 A/B/C	Agitador para la balsa de acidificación de las Aguas III - Mezclador de palas. Motor de 3 CV. Sumergido 1 m.	3	III	60.000
AM-102	Agitador para el tanque de dosificación de hidróxido cálcico. - Mezclador de palas. Motor de 1 CV. Sumergido 0,8 m.	1	T	15.000
AM-103	Agitador para el tanque de disolución y dosificación de fosfato amónico. - Mezclador de palas. Motor de 0,35 CV. Sumergido 0,6 m.	1	T	10.000
AM-104	Agitador para el tanque de disolución y dosificación de urea. - Idem.	1	T	10.000
AM-105	Agitador para el tanque de disolución de polielectrolito. - Mezclador de palas. Motor de 1 CV. Sumergido 0,65 m.	1	III	15.000
AM-106	Agitador para el tanque de dosificación de polielectrolito. - Mezclador de palas. Motor de 0,35 CV. Sumergido 0,5 m.	1	III	10.000
AM-107	Agitador para el tanque de disolución y dosificación de sulfato de <u>alú</u> mina. - Mezclador de palas. Motor de 1 CV. Sumergido 0,65 m.	1	II	15.000
AM-108	Agitador para el tanque de dilución de ácido sulfúrico. - Mezclador de palas. Motor de 1 CV. Sumergido 0,9 m.	1	III	15.000
AR-101 A/B/C..	Turbina de aireación para la laguna de oxidación biológica. - Accionada por motorreductor de 40 CV. Montada sobre <u>flota</u> dores.	7	T	3.500.000

Posición	Concepto	nº de unidades	Adscripción	Valor (ptas)
BB-101 A/B	Bomba para las Aguas III. - Centrífuga. 200 m ³ /h. 1 Kg/cm ² . Motor de 10 CV	2	III	150.000
BB-102 A/B	Bomba para ácido sulfúrico. - Centrífuga. 0,1 m ³ /h. 1Kg/cm ² Motor de 0,5 CV	2	III	80.000
BB-103 A/B	Bomba para impulsión de las Aguas III al sistema de adsorción. - Centrífuga. Para aguas ácidas. 170 m ³ /h. 3 Kg/cm ² . Motor de 30 CV	2	III	200.000
BB-104 A/B	Bomba para alimentación de fangos a la centrífuga. - Tipo mono. 15 m ³ /h. 1 Kg/cm ² . Motor de 4 CV	2	III	150.000
BB-105 A/B	Bomba para las Aguas I - Centrífuga. 340 m ³ /h. 1Kg/cm ² Motor de 20 CV	2	I	220.000
BB/106 A/B	Bomba para impulsión de fangos al fil tro de vacío. - Tipo mono. 50 m ³ /h. 1 Kg/cm ² . Motor de 7,5 CV.	2	I y II	300.000
BB-107 A/B	Bomba para las Aguas II - Centrífuga. 1.200 m ³ /h. -- 1 Kg/cm ² . Motor de 50 CV	2	II	400.000
BB-108 A/B	Bomba para lavado de los filtros de arena. - Centrífuga. 7 m ³ /h. 1Kg/cm ² Motor de 1 CV	2	III	100.000
BB-109 A/B	Bomba para impulsión del carbón ac tivo. - Tipo mono. 12 m ³ /h. 1 Kg/cm ² . Motor de 4 CV	2	III	150.000
BD-101 A/B	Bomba para dosificación de ácido sul fúrico al 10%. - De émbolo. 1,6 m ³ /h. 0,5 Kg/ /cm ² . Motor de 1 CV	2	III	80.000
BD-102 A/B	Bomba para dosificación de hidróxi do cálcico. - De émbolo. 1,2 m ³ /h. 0,5Kg/ /cm ² . Motor de 1 CV	2	T	80.000

Posición	Concepto	nº de unidades	Adscripción	Valor (ptas)
BD-103 A/B	Bomba para dosificación de fosfato amónico. - De émbolo. 0,1 m ³ /h. 0,5 Kg/cm ² . Motor de 0,5 CV	2	T	20.000
BD-104 A/B	Bomba para dosificación de urea - Idem.	2	T	20.000
BD-105 A/B	Bomba para dosificación de polielectrolito. - De émbolo. 0,6 m ³ /h. 0,5 Kg/cm ² . Motor de 1 CV	2	III	50.000
BD-106 A/B	Bomba para dosificación de sulfato de alúmina. - De émbolo. 1 m ³ /h. 0,5 Kg/cm ² . Motor de 1 CV	2	II	70.000
CL-101	Columna de adsorción. - Diámetro = 3,5 m. Altura = 4m. Construida de acero al carbono (chapa de 12 mm). Recubrimiento antiácido en paredes interiores	1	III	500.000
CL-102	Columna de adsorción - Idem.	1	III	500.000
CT-101	Cinta transportadora para la torta de fangos procedente de la centrífuga. - Con banda nervada. Para 150 Kg/h 3 m de altura de elevación	1	III	30.000
CT-102	Cinta transportadora para la torta de fangos procedente del filtro de vacío. - Banda nervada. Para 250 Kg/h. 3 m de altura de elevación.	1	I y II	50.000
FA-101 A/B	Filtro de arena. - Diámetro = 3m. Altura = 1,5 m. Construido de acero al carbono (chapa de 8 mm.). Recubrimiento antiácido en paredes interiores.	2	III	350.000
FA-102 A/B	Filtro de arena. - Idem.	2	III	350.000

Posición	Concepto	nº de unidades	Adscripción	Valor (ptas)
FT-101	Filtro de vacío. - Para 50 m ³ /h de fangos. Equipo de vacío incluido.	1	I y II	1.500.000
HR-101	Horno para regeneración de carbón activo. - Cilíndrico, de pisos. Con circulación de aire caliente. Diámetro y altura interiores de 1,4 m.	1	III	3.000.000
PE-101	Equipo del semidentador SD-101. - Puente giratorio de 9,25 m de longitud, con pasarela de acceso y barandillas. Rasquetas barreadores. Carro tractor exterior. Motovariador-reductor. Limitador del par máximo para protección del motovariador-reductor.	1	III	600.000
PE-102	Equipo del espesador SD-102. - Idem. Longitud del puente: 6,75 m.	1	III	450.000
PE-103	Equipo del decantador SD-103. - Idem. Puente de 9 m.	1	I	600.000
PE-104	Equipo del floculador-sedimentador SD-104 - Idem. Puente de 12,5 m.	1	II	850.000
PE-105	Equipo del desarenador dinámico -- SA-101. - Agitador con impulsor de tipo - turbina (motor de 1 CV). Sistema de extracción mediante tornillo sin fin.	1	I	350.000
RJ-101	Reja de desbaste para las Aguas I. - Dimensiones = 1x0,6 m. Formada por barrotes de acero de 10 mm de diámetro separados entre sí 20 mm. Limpieza manual. Colocada en el canal de entrada de las Aguas I inclinada 45° sobre la horizontal.	1	I	15.000

Posición	Concepto	nº de unidades	Adscripción	Valor (ptas.)
RJ-102	Reja de desbaste para las Aguas II - Dimensiones = 1,8x1,2 m. Formada por barrotes de acero de 10 mm de diámetro separados 20 mm entre sí. Limpieza manual. Colocada en el canal de entrada de las Aguas II, inclinada 45° sobre la horizontal	1	II	20.000
SC-101	Centrífuga - Tipo superdecánter. Para 15 m ³ /h de fangos ácidos	1	III	6.000.000
SV-101	Tamiz vibrador para el carbón activo. - Provisto de malla de acero inoxidable de 0,4 mm de luz. Motor de 2 CV	1	III	150.000
TA-101	Tanque para almacenamiento de ácido sulfúrico concentrado. - Cilíndrico, con fondos torisféricos. Provisto de respiradero. Diámetro y altura = 3,5 m. Construido de acero al carbono (chapa de 8 mm).	1	III	300.000
TD-101	Tanque para dilución y dosificación del ácido sulfúrico. - Circular, cerrado, provisto de respiradero. Diámetro y altura 1,6 m. Construido de poliéster reforzado con fibra de vidrio.	1	III	65.000
TD-102	Tanque para dosificación de hidróxido cálcico. - Circular. Abierto. Diámetro y altura = 1,5 m. Construido de poliéster reforzado con fibra de vidrio	1	T	60.000
TD-103	Tanque para disolución y dosificación de fosfato amónico. - Circular, abierto. Diámetro y altura = 1,1 m. Construido de PVC.	1	T	30.000
TD-104	Tanque para disolución y dosificación de urea. - Idem.	1	T	30.000

LISTA DE EQUIPO (cont.)

Posición	Concepto	nº de unidades	Adscripción	Valor (ptas)
TD-105	Tanque para disolución de polielectrolito. - Circular, abierto. Diámetro y altura = 1,3 m. Construido de acero suave (chapa de 4 mm)	1	III	30.000
TD-106	Tanque para dosificación de polielectrolito. - Idem. Diámetro y altura = 1m.	1	III	20.000
TD-107	Tanque para disolución y dosificación de sulfato de alúmina. - Circular, abierto. Diámetro y altura = 1,1 m. Construido en PVC.	1	II	30.000
TD-108	Tanque para almacenamiento de carbón activo usado. - Circular, abierto. Diámetro y altura = 1,1 m. Construido de poliéster reforzado con fibra de vidrio.	1	III	30.000
TD-109	Tanque para enfriamiento del carbón activo regenerado. - Circular, abierto. Diámetro = 4,2 m. Altura = 2,1 m. Construido de acero al carbono (chapa de 5 mm).	1	III	150.000
TD-110	Tanque para almacenamiento de finos de carbón activo. - Circular, abierto. Diámetro y altura = 1,1 m. Construido de poliéster reforzado con fibra de vidrio.	1	III	30.000

El valor total del equipo es de 21,7 MM de ptas , que se reparten de la siguiente forma (*):

- Aguas I 2,3 MM de ptas
- Aguas II 5,5 " "
- Aguas III 13,9 " "

De los 13,9 MM de ptas indicados como valor de los aparatos necesarios para el tratamiento de las Aguas III, 5,5 MM de ptas corresponden a la instalación de adsorción que, como se ha visto en el apartado 6.2.4., podría evitarse, sin renunciar por ello a la reutilización de las aguas tratadas, si el grado de contaminación inicial de las Aguas III no es tan elevado como el de las ensayadas en el presente trabajo.

Puede observarse que el tratamiento de las Aguas III, a pesar de que su caudal es tan sólo el 10% del total, requiere un desembolso, en cuanto a bienes de equipo, superior al necesario para las I y II, debido a la mayor complicación y especificidad del tratamiento, consecuencia, éstas, de la importancia cuantitativa y cualitativa de las propiedades contaminantes de las citadas Aguas III.

A continuación se indican las características más importantes, así como el valor, de los elementos de obra civil necesarios.

(*) El valor de los aparatos adscritos a la instalación global (T), se ha repartido entre las tres Aguas proporcionalmente al caudal de cada una de ellas.

LISTA DE OBRA CIVIL

Posición	Concepto	nº de unidades	Adscripción	Valor (ptas.)
AL-101	Balsa de entrada para las Aguas III - Dimensiones: 10x10x2 m. Construida de hormigón, semienterrada	1	III	750.000
AL-102	Balsa de entrada de las Aguas III al sistema de adsorción. - Dimensiones: 4x4x2m. Construida de hormigón, semienterrada. Recubrimiento epoxi antiácido en paredes interiores	1	III	150.000
AL-103	Balsa final de emergencia. - Volumen: 13.600 m ³ . Profundidad media: 3 m. Excavada en el terreno, suelo compactado.	1	T	3.500.000
AL-104	Arqueta para los fangos de las Aguas III. - Dimensiones: 4x4x2 m. Construida de hormigón, semienterrada. Recubrimiento epoxi antiácido en paredes interiores.	1	III	175.000
AL-105	Arqueta para los lodos de las Aguas I y II - Dimensiones: 5x5x2m. Construida de hormigón, semienterrada	1	I y II	200.000
MP-101	Medidor de caudal Parshall-Flume. - Canal con estrechamiento, construido de hormigón. Sistema medida de caudal para 1.700 m ³ /h.	1	T	100.000
PA-101	Laguna para tratamiento biológico. - Volumen: 163.200 m ³ . Profundidad media: 3 m. Excavada en el terreno, suelo impermeabilizado.	1	T	20.000.000
SA-101	Desarenador dinámico para las Aguas I, - Circular. Construido de hormigón. Diámetro: 4 m. Altura 2,3 m.	1	I	150.000
SD-101	Sedimentador para las Aguas III. - Circular. Construido de hormigón. Recubrimiento epoxi antiácido en paredes interiores. Diámetro: 18,5 m. Altura 3 m.	1	III	1.750.000

LISTA DE OBRA CIVIL (cont.)

Posición	Concepto	nº de unidades	Adscripción	Valor (ptas.)
SD-102	<p>Espesador para los fangos separados de las Aguas III.</p> <p>- Circular. Construido de hormigón. Recubrimiento epoxi antiácido en paredes interiores. Diámetro: 13,5 m. Altura: 2 m.</p>	1	III	1.250.000
SD-103	<p>Decantador para las Aguas I.</p> <p>- Circular. Construido de hormigón. Diámetro: 18 m. Altura 3 m.</p>	1	I	1.500.000
SD-104	<p>Floculador-sedimentador para las -- Aguas II.</p> <p>- Circular. Construido de hormigón. Diámetro: 25 m. Altura 3,5</p>	1	II	2.000.000
TN-101	<p>Balsa para acidificación de las Aguas III.</p> <p>- Dimensiones: 10x3x2 m. Construida de hormigón. Cerrada en la parte superior, con salida para gases. Recubrimiento epoxi antiácido en paredes interiores. Dividida en tres compartimentos iguales, separados por tabiques de 1,8 m. de altura.</p>	1	III	450.000
TN-102	<p>Balsa para neutralización del efluente total.</p> <p>- Dimensiones: 21x6,9x3 m. Construida de hormigón. Abierta. Recubrimiento epoxi en paredes interiores. Agitación por aire, alimentado por la parte inferior. Dividido en tres compartimentos -- iguales, separados por tabiques - de 3 m de altura.</p>	1	T	1.500.000

El valor total de los elementos de obra civil es de 33,5 MM de ptas , que repartidos entre las tres corrientes de manera análoga a los aparatos de equipo, quedan así:

- Aguas I 6,7 MM de ptas
- Aguas II 19,8 " "
- Aguas III 7 " "

A partir del valor calculado para el equipo, E_e(21,7 MM de ptas) se han estimado algunas de las restantes partidas que integran el inmovilizado:

- Tuberías y válvulas (15% de E) 3,26 MM de ptas
- Instrumentación y control(10% de E) 2,17 " "
- Electricidad (10% de E) 2,17 " "
- Recubrimientos (*) (2% de E) 0,43 " "

Los costes de montaje se han estimado de la siguiente forma:

- Equipo (15% del valor de la partida) 3,26 MM de ptas
- Tub. y vál.(100% del valor de la partida) ... 3,26 " "
- Inst. y cont. (25% del valor de la partida) .. 0,54 " "
- Electricidad (30% del valor de la partida) .. 0,65 " "

La suma de las partidas hasta aquí consideradas más la correspondiente a los elementos de obra civil, antes calculada, arroja un valor de 71 MM de ptas. , al que hay que añadir las siguientes cantidades:

- Edificio de control y laboratorio 1 MM de ptas.
- Proyecto 7 " "
- Contrata 5 " "
- Imprevistos 7 " "

(*) No se incluyen los recubrimientos antiácido de algunos de los aparatos y elementos de obra civil, considerados ya dentro del valor de los mismos.

Con lo que resulta un total de:

91 MM de ptas.

Por tratarse de una instalación aneja a una fábrica ya existente, puede ocurrir que ésta disponga de terreno suficiente donde levantar la planta de tratamiento; en caso contrario, estimando en 70.000 m² la superficie necesaria y en 200 ptas /m² (obras de acceso incluidas) su valor, resulta una cantidad de 14 MM de ptas , con lo que en total sería preciso inmovilizar un capital de :

105 MM de ptas.

Teniendo en cuenta que el inmovilizado de una fábrica de - 400 Tm/día de pasta al sulfato cruda puede estimarse en unos 5.000 MM de ptas , la instalación de una planta para el tratamiento de las aguas - residuales por el sistema propuesto, supondría un desembolso adicional de un 2% (coste de los terrenos incluido).

7.5. - ESTIMACION DE LOS COSTES ANUALES :

Las diferentes partidas que integran el coste anual de tratamiento son:

1) Reactivos: Integran esta partida los productos empleados como coagulantes (ácido sulfúrico, polielectrolito, sulfato de alúmina), los añadidos en la etapa de tratamiento biológico (urea, fosfato amónico) y el hidróxido cálcico consumido en el ajuste del pH.

Se ha incluido también el carbón activo empleado en el tratamiento de las Aguas III por adsorción.

Las cantidades consumidas de cada uno de estos productos han sido ya calculadas en el apartado 7.3.1. Tomando unos precios de - 2 ptas /Kg para el ácido sulfúrico, 280 ptas /Kg para el polielectrolito, 6 ptas /Kg para el fosfato, 11 ptas /Kg para la urea y 2,5 ptas /Kg para

la cal, los costes anuales por estos conceptos resultan:

- Acido sulfúrico	$170 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 2 = 3$ MM de ptas
- Polielectrolito	$0,56 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 280 = 1,4$ MM de ptas
- Sulfato de alúmina	$119 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 6 = 6,3$ MM de ptas
- Fosfato	$6,7 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 17 = 1$ " "
- Urea	$4,7 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 11 = 0,5$ " "
- Cal	$85 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 2,5 = \underline{1,8}$ " "
	T O T A L 14 MM de ptas

Los costes correspondientes al carbón activo se calcularon en el apartado 6.2.4. en 36 MM de ptas /año; por tanto, el valor total - de la partida Reactivos resulta:

50 MM de ptas /año

2) Mano de obra: Serán necesarios tres turnos diarios con un especialista - lista y dos peones por turno; a 700.000 ptas /año por especialista y -- 450.000 ptas /año por peón, resulta para esta partida un valor de:

4,8 MM de ptas /año

3) Servicios generales: Comprende los costes debidos al consumo de va - por, agua, aire y electricidad, fundamentalmente.

Los correspondientes al vapor han sido incluidos dentro del coste del carbón activo.

El consumo de electricidad de la planta puede estimarse en 10.000 Kw. h/día, que a 1,5 ptas /Kw.h, representa un coste de:

$10.000 \cdot 365 \cdot 1,5 = 5,5$ MM de ptas /año

En cuanto a los servicios de agua y aire, la fábrica de pas - ta dispone de los mismos en abundancia; se estima que la planta de trata - miento de aguas consumirá de los citados servicios por valor de 500.000

ptas /año, con lo que la partida 3 queda cubierta con la cantidad de :

6 MM de ptas /año

4) Suministros: El valor de esta partida se estima en 500.000 ptas /año

5) Conservación : Los gastos anuales por este concepto se han estimado en 2 MM de ptas /año, lo que supone aproximadamente un 2% del inmovilizado total.

6) Laboratorio: Se ha estimado en 1 MM de ptas /año el valor de esta -
partida.

7) Amortización : Los costes anuales de amortización se han estimado en un 10% del inmovilizado, descontado el coste de los terrenos, es decir:

$$0,1 \cdot 91 = 9,1 \text{ MM de ptas /año}$$

8) Impuestos: Se refiere esta partida a los impuestos de tipo local que pueden gravar a la instalación y sus terrenos. Su valor se estima en --
500.000 ptas /año

9) Seguros (sobre la instalación) : Valor estimado: 1 MM de ptas /año.

10) Intereses del capital : Se estima el valor de esta partida en un 8% -
del capital inmovilizado total, es decir:

$$0,08 \cdot 105 = 8,4 \text{ MM de ptas /año}$$

La suma de todas las partidas indicadas arroja la cifra de:

83 MM de ptas /año

como valor de los costes anuales de la planta de tratamiento de las aguas residuales.

7.6. - ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

Como se ha visto, el capital que sería necesario inmovilizar para la instalación de una planta de tratamiento de las aguas residuales de una fábrica de 400 Tm/día de pasta al sulfato cruda, no supone sino un 2% del inmovilizado de la propia fábrica.

La tabla 7.1 recoge, a manera de resumen, el valor de las distintas partidas que integran el coste anual de tratamiento, indicando el porcentaje que cada una de ellas supone con respecto al total; la primera partida se ha descompuesto en otras 7, una por cada uno de los productos que integran el capítulo de reactivos.

Tabla 7.1. - Descomposición del coste anual de tratamiento de las aguas residuales.

Concepto	Valor (MM de ptas/año)	% respecto total
Acido Sulfúrico	3	3,6
Polielectrolito	1,4	1,7
Sulfato de alúmina	6,3	7,6
Fosfato amónico	1	1,2
Urea	0,5	0,6
Cal	1,8	2,2
Carbón activo	36	43,4
Mano de obra	4,5	5,4
Servicios generales	6	7,2
Suministros	0,5	0,6
Conservación	2	2,4
Laboratorio	1	1,2
Amortización	9,1	11
Impuestos	0,5	0,6
Seguros	1	1,2
Intereses del capital	8,4	10,1

Obsérvese el enorme peso relativo de los costes debidos a consumo de carbón activo, sobre el conjunto. Los costes anuales de la instalación de adsorción (intereses del capital incluidos) se estimaron en el apartado 6.2.4. en 43 MM de ptas. En el mismo apartado se estableció la conveniencia del tratamiento de adsorción sobre la idea de la reutilización de las aguas residuales; también allí se discutió que la necesidad del tratamiento en cuestión dependerá de los valores que las propiedades contaminantes de las aguas a tratar tengan inicialmente. Así, si el grado de contaminación inicial de las aguas residuales de una determinada fábrica es apreciablemente menor que el de las ensayadas en el presente trabajo, puede obtenerse un efluente final reutilizable sin recurrir al tratamiento de adsorción o, en todo caso, disminuyendo sensiblemente la dosis de carbón activo a emplear; por otra parte, en el caso concreto del color, el empleo por la fábrica de madera de conífera como materia prima, en lugar de una especie maderable frondosa, permite llegar a un efluente final bastante apto, en lo que a la citada propiedad se refiere, utilizando el sistema de tratamiento propuesto en el presente trabajo sin incluir la etapa de adsorción.

Los costes anuales de tratamiento de las aguas residuales, excluyendo la etapa de adsorción, se reducen a menos de la mitad, es decir, de 83 MM de ptas./año a:

$$83 - 43 = 40 \text{ MM de ptas /año}$$

Para una fábrica de 400 Tm/día de pasta al sulfato cruda, el coste anual estimado (adsorción incluida) supone por unidad de producto:

$$\frac{83 \cdot 10^6}{400 \cdot 365} = 568 \text{ ptas/Tm de pasta, lo que a un precio de --}$$

25.000 ptas /Tm de pasta, representa un 2,3% de su valor.

Dado que el caudal total de las Aguas I, II y III es de 1.700 m³/h, los citados costes de tratamiento valen:

$$\frac{83 \cdot 10^6}{1.700 \cdot 24 \cdot 365} = 5,6 \text{ ptas /m}^3$$

Como ya se discutió, las aguas tratadas quedarían en condiciones de ser reutilizadas por la fábrica, que, en caso contrario, tendría que tomar la misma cantidad como aguas nuevas, que habría de acondicionar para el proceso de fabricación. Los costes de acondicionamiento, - evidentemente, dependerán de la calidad del agua en el punto de toma, pero no resulta aventurado, dada la situación actual de buen número de cauces, afirmar que en no pocos casos pueden superar la cifra de 5,6 ptas /m³ antes dada, con lo que el tratamiento de las aguas residuales resultaría gratis.

De cualquier forma, tomando un valor de 3 ptas /m³ para los costes de acondicionamiento para el proceso de las aguas captadas por la fábrica y suponiendo que al tratar las aguas residuales se pierde un 5% de las mismas, el coste real de tratamiento será:

$$(5,6 - 3) \cdot 0,95 + 5,6 \cdot 0,05 = 2,75 \text{ ptas /m}^3,$$

es decir, dado que el efluente de la fábrica es de aproximadamente 100 m³/Tm de pasta:

$$275 \text{ ptas /Tm pasta,}$$

lo que supone un 1,1% del precio del producto.

Si los valores iniciales de los parámetros contaminantes de las aguas residuales permiten llegar a un efluente final reutilizable, sin recurrir a la etapa de adsorción, los costes de tratamiento se reducen, como antes se vió, a 40 MM de ptas /año, es decir:

$$\frac{40 \cdot 10^6}{400 \cdot 365} = 274 \text{ ptas /Tm de pasta, o bien:}$$

$$\frac{40 \cdot 10^6}{1.700 \cdot 24 \cdot 365} = 2,70 \text{ ptas /m}^3,$$

en cuenta esta circunstancia, el tratamiento resultaría totalmente gratis en los casos en que los costes de acondicionamiento del agua que la fábrica hubiese de tomar del exterior si no se reutilizase el efluente tratado fueran iguales o superiores a 2,85 ptas/m³ (*).

Considerando unos costes anuales de producción de 2.500 MM de ptas/año para una fábrica de 400 Tm/día de pasta al sulfato cruda (**), dado que el valor de las ventas puede estimarse en $400 \cdot 365 \cdot 25.000 = 3.700$ MM de ptas/año y el capital total (inmovilizado más circulante), en $5.000 \cdot 10^6 \pm 0,2 \cdot 5.000 \cdot 10^6 = 6.000$ MM de ptas, la rentabilidad bruta porcentual resulta igual a un 20%.

El tratamiento de las aguas residuales, por el sistema propuesto, supone, en el peor de los casos, es decir, incluyendo la etapa de adsorción y sin tener en cuenta el ahorro conseguido con la reutilización del agua tratada, unos costes anuales de 83 MM de ptas, siendo el inmovilizado de la planta de 1,5 MM de ptas, como se ha visto; con esto, el valor de la rentabilidad resulta ahora ligeramente superior al 18%, o sea, ha sufrido una disminución inferior al 2%.

Finalmente, queda una consideración de gran importancia y es la que hace relación a los costes sociales, ya que con la aplicación del tratamiento de depuración propuesto para las aguas residuales, la comunidad no pagaría con el deterioro del medio ambiente el servicio industrial prestado por las fábricas de pasta. Esto mismo, permitiría la implantación de las citadas fábricas en zonas de bosque o próximas, con lo que el abastecimiento de materias primas resultaría más fácil y barato; por otra parte, la reutilización de los efluentes tratados reduce en gran medida las exigencias, en cuanto a disponibilidades de agua se refiere, a la hora de elegir emplazamiento.

$$(*) \quad 0,95 \cdot (2,70 - x) \pm 0,05 \cdot 2,70 = 0 \quad ; \quad x = 2,85 \text{ ptas/m}^3$$

(**) Con esta cifra, la rentabilidad bruta porcentual resulta próxima al 20%, valor bastante normal para este tipo de fábricas.

8.- CONCLUSIONES

8. - CONCLUSIONES

El trabajo realizado permite establecer las conclusiones siguientes:

1ª. - Se describe un nuevo procedimiento para depurar las aguas residuales de las fábricas de pasta al sulfato, de características económico-técnicas aceptables.

2ª. - Se demuestra que la separación de las aguas residuales de una fábrica de pasta al sulfato en tres corrientes diferentes, atendiendo a la composición y características principales de las mismas, como prevé el procedimiento, permite dar a cada una el tratamiento más adecuado y llegar a un efluente final apto incluso para ser reutilizado por la fábrica, con unos costes de tratamiento compatibles con el de producción de la pasta.

3ª. - De las tres corrientes citadas, las Aguas I y II pueden tratarse por métodos físicos y fisico-químicos convencionales. La más-contaminada y problemática es la constituida por las Aguas III para la que se propone un nuevo tratamiento a base de ácido sulfúrico, hasta conseguir la coagulación y floculación del coloide lignínico disuelto en las aguas en cuestión, lo que supone una disminución de más del 50 % en la D. Q. O. y alrededor de un 85 % en el color de las mismas; las propiedades espumantes de las aguas en cuestión también desaparecen en gran medida.

Se observa que hay un valor de pH por debajo del cual no aumenta apreciablemente la eficacia del tratamiento.

4ª. - El valor más alto de pH al que tiene lugar la coagulación y floculación del coloide lignínico disuelto en las Aguas III (pH₁),

depende del contenido en lignina de dichas aguas, del tiempo que las mismas permanezcan almacenadas antes de recibir el tratamiento ácido y de la especie maderable empleada en la cocción para la obtención de la pasta.

Para las aguas procedentes de maderas de las especies Fagus sylvática, por una parte y Pinus sylvestris, por otra, se han obtenido dos funciones lineales $pH_i = f(\text{contenido en lignina})$, ligeramente diferentes entre sí, cuyas respectivas expresiones matemáticas son: --

$$pH_i = 3,04 + 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot C_L \quad \text{y}$$

$$pH_i = 3,41 + 1,26 \cdot 10^{-3} \cdot C_L \quad ,$$

válidas, en principio, para valores de C_L comprendidos entre 200 y -- 1.300 ppm de lignina.

Asimismo, la variación de pH_i con el tiempo de almacenamiento de las aguas responde a sendas funciones lineales para cada una de las dos especies indicadas, siendo las expresiones matemáticas de las mismas:

$$pH_i = pH_{0i} - 0,2 \cdot t \quad \text{y}$$

$$pH_i = pH_{0i} - 0,12 \cdot t \quad ,$$

válidas en el intervalo de valores de la concentración de lignina propio de las Aguas III.

5ª. - Puede darse un valor entre 3,5 y 4 para el pH de coagulación de las Aguas III de una fábrica de pasta al sulfato cruda; para alcanzar dicho valor es suficiente una dosis máxima de $1 \text{ Kg H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$ de Aguas III, que supone un coste de sólo 20 ptas/Tm de pasta.

6ª. - La separación de los flóculos formados tras la adición del ácido, presente algunas dificultades, siendo necesario un espesamiento de los lodos sedimentados en una primera etapa.

En la operación de espesamiento se ha ensayado con éxito el producto comercial "Nalcolyte 670", polímero no iónico, del que basta una dosis de 20 g/m^3 de lodo, equivalente aproximadamente a 3 Kg/Tm de sólidos secos, que para una fábrica de 400 Tm/día de pasta al sulfato cruda, supone un coste de 9 ptas/Tm de pasta (menos de un $0,04\%$ de su precio).

7ª. - El grado de depuración alcanzado para las Aguas III puede mejorarse mediante un tratamiento de adsorción. En este sentido, se han realizado ensayos con tres carbones activos de diferentes superficies específicas y una tierra bentonítica decolorante (tierra de Tolsa); en los cuatro casos, la isoterma de adsorción responde a la ecuación de Freundlich, como era de esperar, habiéndose encontrado, además, una dependencia lineal entre la capacidad de los adsorbentes ensayados, con respecto a la D. Q. O., y su superficie específica, cuya expresión matemática es:

$$C = 0,29 \cdot S + 126 \quad ,$$

en la que C representa los miligramos de D. Q. O. eliminados por gramo de adsorbente, y S la superficie específica del mismo en metros cuadrados por gramo.

8ª. - El coste de la operación de adsorción representa aproximadamente la mitad del coste global de tratamiento del conjunto de las aguas residuales, en el caso de una fábrica de 400 Tm/día de pasta al

sulfato cruda. No obstante, de esta forma se logra un efluente final reutilizable, lo que hace al tratamiento de adsorción rentable, siempre que los costes de acondicionamiento para el proceso, del agua que la fábrica hubiese de tomar del exterior en caso de no poder reutilizar la tratada, superen la cifra de 2,80 ptas/m³.

La etapa de adsorción puede no ser necesaria, sin renunciar por ello a la reutilización del efluente tratado, cuando el grado de contaminación inicial de las Aguas III no sea muy elevado.

9ª. - El paso final del tratamiento consiste en la aireación conjunta de las tres corrientes, operación que reduce en un alto porcentaje la D. B. O. del efluente total.

Sobre este particular, se ha estudiado el proceso de degradación biológica natural de las Aguas III, encontrándose que responde, tanto antes como después del tratamiento ácido de coagulación a una reacción de orden 1 con respecto a la concentración de materia biodegradable presente en cada instante, expresada como D. B. O. que queda por ser ejercida. Para la constante^k de velocidad del proceso se ha obtenido un valor medio de 0,23 días⁻¹.

10ª. - Se ha construido un modelo matemático ideal, basado en la cinética de biodegradación y en los procesos de reoxigenación, que permite predecir, de forma teórica, la concentración de oxígeno disuelto en las aguas de un río, a lo largo de su cauce, a partir de un punto del mismo en el que vierte un efluente contaminado.

11ª. - El capital inmovilizado necesario para la instalación de una planta para el tratamiento de las aguas residuales de una fábrica de 400 Tm/día de pasta al sulfato cruda, por el sistema propuesto, no supone más de un 2% del inmovilizado de la propia fábrica.

12ª. - Los costes de tratamiento de las aguas residuales en cuestión valen 5,60 ptas/m³ ó 568 ptas/Tm de pasta, lo que supone tan sólo un 2,3% del precio del producto, sin tener en cuenta el ahorro derivado de la reutilización de las aguas tratadas; considerando esta circunstancia y suponiendo que se pierde un 5% del caudal de aguas residuales a lo largo del tratamiento, éste resultará gratis en aquellos casos en que los costes de acondicionamiento, para el proceso, de las aguas que la fábrica hubiese de tomar del exterior, en caso de no poder reutilizar el efluente tratado, superen la cantidad de 5,90 ptas/m³. Si se toma un valor de 3 ptas/m³ para los citados costes de acondicionamiento, el tratamiento de las aguas residuales no supone más de 2,75 ptas/m³ ó 275 ptas/Tm de pasta (1% de su precio).

Si el grado de contaminación inicial de las Aguas III permite llegar a un efluente final reutilizable, excluyendo la etapa de adsorción del esquema global de tratamiento, éste resultará gratis cuando los costes de acondicionamiento de las aguas tomadas del exterior -- por la fábrica, superen la cifra de 2,80 ptas/m³.

A P E N D I C E

APENDICE

ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE ALGUNOS DE LOS METODOS DE MEDIDA DE LA D. Q. O. ELECCION DEL MAS APROPIADO PARA AGUAS RESIDUALES DE FABRICAS DE PASTA AL SULFATO

A. 1. - INTRODUCCION

La D. Q. O. de un agua es una medida de la cantidad total de materia oxidable presente en la misma.

Aunque algunas sustancias inorgánicas (sulfitos, cloruros, nitritos, sales ferrosas, etc.) son susceptibles de oxidación, la D. Q. O. se acepta, en general, como un parámetro indicativo de la cantidad total de materia orgánica presente en la muestra analizada; en este sentido, algunos de los métodos estandarizados para la medida de la D. Q. O. han evolucionado, a fin de eliminar en lo posible las lecturas adicionales debidas a la presencia de sustancias inorgánicas.

Para determinar la D. Q. O. existe más de un método, pero el fundamento de todos ellos es el mismo: reacción de la muestra a analizar, con un oxidante fuerte en exceso, durante un tiempo dado y en unas condiciones determinadas, y valoración final, con una sustancia reductora, de la cantidad de oxidante no consumida.

A. 2. - MATERIA PRIMA EXPERIMENTAL

En el presente estudio se han utilizado tres aguas de características similares a las del grupo F-I a F-IV, cuya preparación se describe en el apartado 5. 1. Para distinguirlas se denominan con las letras A, B y C; algunas de sus características se resumen en la tabla A. 1.

Los métodos de medida de la D. Q. O. comparados en el presente estudio han sido:

- 1º) Método con KMnO_4 en caliente, en medio ácido.
- 2º) Método con KMnO_4 en frío, en medio ácido.
- 3º) Método con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \downarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$ a reflujo, en medio ácido.

A. 3. 1. - Descripción de los métodos

A. 3. 1. 1. - Método con KMnO_4 en caliente:

A un volumen, V , variable (*) del agua residual a analizar, se añade agua destilada hasta completar 100 ml, agregando posteriormente 40 ml (**) de solución de KMnO_4 0,1 N y 15 ml de H_2SO_4 1/3. Se somete la muestra a ebullición (a reflujo en el presente estudio) - durante un tiempo variable (***) y se añaden posteriormente, todavía en caliente, 40 ml de oxalato sódico 0,1 N, valorando el exceso del mismo con una solución de KMnO_4 0,1 N.

Se realiza la misma operación con una muestra de 100 ml de agua destilada (ensayo en blanco). Sean, V_M y V_B los volúmenes en mililitros de la disolución de KMnO_4 gastados en la valoración final, en el primero y segundo caso, respectivamente; la D. Q. O. del agua analizada se calcula mediante la expresión:

(*) La concentración de las muestras es una de las variables estudiadas.

(**) Este volumen asegura un exceso de reactivo en todos los casos; en efecto, para la más alta concentración de muestra empleada, 10 ‰, el consumo de los 40 ml de KMnO_4 0,1 N añadidos supondría una D. Q. O. = $40 \cdot 0,1 \cdot 1.000 \cdot 8/10^4 = 3.200$ ppm para el agua residual correspondiente, valor que supera holgadamente el más alto de los encontrados.

(***) El tiempo de oxidación es otra de las variables estudiadas.

$$D. Q. O. = \frac{M \cdot B}{V} \quad \text{ppm}$$

El factor de KMnO_4 se determina frente a oxalato sódico 0,1 N.

A. 3. 1. 2. - Método con KMnO_4 en frío.

La técnica es idéntica a la anterior, sustituyendo la ebullición a reflujo por el contacto prolongado a temperatura ambiente - en recipiente cerrado y en ausencia de luz.

En lugar de oxalato sódico se utiliza ahora como reductor sal de Mohr en disolución de 0,1 N y la valoración final se lleva a cabo a la temperatura ambiente y en atmósfera de N_2 .

A. 3. 1. 3. - Método con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\dagger \text{Ag}_2\text{SO}_4$) a reflujo.

A un volumen, V, variable, del agua residual a analizar se añade agua destilada hasta completar 10 ml de muestra; se agregan 10 ml (*) de disolución 0,25 N de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y 20 de disolución sulfúrica de Ag_2SO_4 (**) y 0,1 g. de HgSO_4 . El conjunto se somete a ebullición a reflujo, durante un tiempo variable y posteriormente se deja enfriar y se diluye con 150 ml (***) de agua destilada, añadiendo ésta por la parte superior del refrigerante. Finalmente, se valora el oxidante no consumido, con disolución 0,25 N de sal de Mohr, en atmósfera de N_2 y empleando ferroína como indicador (color rojo en el punto final de la valoración).

(*) Con este volumen queda asegurado siempre un exceso de reactivo; en efecto, dado que la concentración máxima de agua residual en las muestras fue del 50%, el consumo de todo el dicromato añadido supondría una D. Q. O. de $10 \cdot 0,25 \cdot 1.000 \cdot 8/5 = 4.000$ ppm, para el caso del agua residual en cuestión, valor que supera en más de un 50% al mayor de los encontrados.

(*) Se prepara disolviendo Ag_2SO_4 en H_2SO_4 concentrado, a razón de 1 g. de sal por cada 75 ml de ácido (81).

(**) Con ésto se consigue que la concentración de H_2SO_4 antes de la valoración sea inferior al 30% (95).

Se realiza la misma operación con 10 ml de agua destilada (ensayo en blanco).

Si V_M y V_B son los volúmenes (ml) de disolución de sal de Mohr consumidos en la valoración final en el 1er. y 2º caso, respectivamente, la D. Q. O. del agua analizada se calcula mediante la expresión:

$$\text{D. Q. O.} = \frac{(V_B - V_M) \cdot 0,25 \cdot f \cdot 8 \cdot 1.000}{V} \text{ ppm}$$

La disolución de sal de Mohr se titula con dicromato.

El HgSO_4 se añade para acomplejar los cloruros que pudiera contener la disolución analizada, que serían oxidados también por el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Una cantidad de 0,1 g de HgSO_4 en el volumen de muestra empleado puede acomplejar el equivalente a 2.000 ppm de Cl^- (96); aunque la presencia de cloruros en las aguas estudiadas es insignificante (*), como un exceso de HgSO_4 no tiene ningún efecto sobre el valor de la D. Q. O. (97), se utilizó siempre una cantidad de 0,1 g de dicho compuesto en cada una de las muestras analizadas.

La disolución sulfúrica de Ag_2SO_4 proporciona la necesaria acidez para la reacción de oxidación y el Ag_2SO_4 cataliza la misma.

Finalmente, un punto importante es el que se refiere a la elección del indicador más idóneo para la detección del punto final de la valoración. El método de Moore recomienda el empleo de ferroína (complejo o -fenantrolina- ferroso) cuyo viraje se produce a un potencial de 1,06 v, aunque es más claro a 1,11 v (pH=0), con cambio de color del azul claro al rojo; otro indicador muy adecuado en dicroma

(*) Recuérdese que en la preparación de las aguas residuales, la dilución de la lejía concentrada original se efectuó siempre con agua destilada.

tometrías es la sal b́arica del ́acido difenilaminosulf́onico, que cambia de violeta a incoloro (el color de la muestra ser ́a verde por los iones Cr^{+3}) cuando $E_0 = 0,85$ (pH=0) (98). Ambos indicadores proporcionan un punto final muy nítido y, despu ́es de numerosos ensayos realizados con ellos, no se encontraron diferencias significativas; no obstante, en todas las determinaciones de D. Q. O. llevadas a cabo en el presente trabajo, se utilizó ferroína como indicador en la valoraci3n final.

A. 3. 1. 4. - Observaciones generales.

La preparaci3n y conservaci3n de las disoluciones de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ no plantea ning3n problema especial, dada la gran estabilidad del compuesto; las de KMnO_4 , sin embargo, son bastante inestables. Para la preparaci3n de estas 3ltimas se han seguido las normas dadas al respecto en la bibliografía (99), conservándose en la oscuridad en frasco topacio (nunca m ́as de tres días) y determinando su factor al inicio de cada jornada de trabajo, con soluci3n 0, 1N de oxalato s3dico de no m ́as de 3 días de antigüedad. En todas las valoraciones permanganato-oxalato, la temperatura debe mantenerse siempre por encima de 60°C , pero sin llegar a ebullici3n.

En la preparaci3n de las disoluciones de sal de Mohr conviene ańadir un volumen de 20 ml de H_2SO_4 concentrado por litro. En el presente trabajo no se utilizó ninguna con m ́as de tres días de antigüedad, determinándose su factor diariamente; por otra parte, todas las valoraciones en las que se empleó dicho reactivo se llevaron a cabo en atm3sfera de N_2 .

Cada 0, 1 ml de oxidante consumidos por ml de agua residual en la muestra analizada, supone 80 ppm en el valor de la D. Q. O. del agua en cuesti3n cuando se emplea KMnO_4 0, 1 N y 200 ppm cuando se trata de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0, 25 N. Se ve, pues, la necesidad de efectuar

las valoraciones con sumo cuidado. En el presente trabajo se utilizan siempre microburetas de 10 ml.

A. 4. - RESULTADOS

Para cada uno de los métodos ensayados se ha estudiado la influencia que tienen, sobre el valor de la D. Q. O. obtenido, la concentración de las muestras, expresada como mililitros del agua residual objeto del análisis por cada 100 ml de muestra (agua residual + agua destilada) y el tiempo que dicha muestra se somete a la acción del oxidante empleado.

Los resultados obtenidos por cada uno de los métodos empleados se exponen a continuación; cada resultado tabulado corresponde al valor medio redondeado de los obtenidos en cuatro ensayos realizados en las mismas condiciones.

1º. - Método con KMnO_4 en caliente

- Influencia de la concentración de las muestras:

Manteniendo un tiempo de ebullición constante, 10 minutos, y variando la concentración de las muestras, se obtuvieron los resultados que recoge la tabla A. 2.

De los valores tabulados parece desprenderse que cuando las muestras están muy diluidas (concentraciones inferiores al 5‰); se obtiene un error por defecto en el valor de la D. Q. O. de las aguas ensayadas, cuando se emplea el método con KMnO_4 en caliente.

TABLA A. 2. - Valores obtenidos para la D. Q. O. con KMnO_4 en caliente, variando la concentración de las muestras.

Agua	Concentración de la muestra (%)	D. Q. O. (ppm)
A	2	1.402 ±25
	3	1.536 ±32
	5	1.609 ±35
	10	1.580 ±28
A'	2	595 ±12
	3	527 ±23
	5	615 ±20
	10	621 ±18
B	1	1.603 ±33
	2	1.624 ±23
	5	1.741 ±49
	10	1.699 ±38
B'	1	624 ±24
	2	620 ±12
	5	671 ±30
	10	660 ±29

- Influencia del tiempo de oxidación;

Manteniendo una concentración constante del 5% para todas las muestras, se realizaron diversas medidas variando el tiempo de ebullición.

La tabla A. 3 recoge los resultados obtenidos.

TABLA A. 3. - Valores obtenidos para la D. Q. O. con KMnO_4 en caliente, variando el tiempo de ebullición

Agua	Tiempo de ebullición	D. Q. O. (ppm)
A	10 min	1.609 ± 35
	20 min	1.683 ± 29
	1 h	1.765 ± 35
	2 h	1.728 ± 41
A'	10 min	615 ± 20
	20 min	695 ± 13
	1 h	770 ± 32
	2 h	749 ± 27
B	10 min	1.741 ± 49
	20 min	1.828 ± 52
	1 h	1.977 ± 31
	2 h	1.953 ± 43
B'	10 min	671 ± 30
	20 min	750 ± 38
	1 h	836 ± 43
	2 h	860 ± 31
C	10 min	1.792 ± 59
	20 min	1.942 ± 61
	1 h	2.169 ± 50
	2 h	2.109 ± 52

Se observa un aumento en el valor de la D. Q. O. obtenido, hasta llegar a un tiempo de ebullición de 1 h, a partir del cual la medida parece estabilizarse, como si el permanganato hubiese ejercido ya todo su poder oxidante sobre las aguas ensayadas.

Un tiempo de 2 h de ebullición a reflujo puede parecer excesivo, dada la inestabilidad del KMnO_4 ; sin embargo, los ensayos en blanco realizados, demuestran un comportamiento mejor del esperado para el citado reactivo.

- Influencia de la concentración de la muestra:

Manteniendo constante en 4 h. el tiempo de oxidación, se obtuvieron los resultados que recoge la tabla A. 4, para distintas concentraciones.

TABLA A. 4. - Valores obtenidos para la D. Q. O. con KMnO_4 en frío, variando la concentración de las muestras

Agua	Concentración de la muestra (%)	D. Q. O. (ppm)
B	1	1.152 ±34
	2,5	1.157 ±20
	5	1.276 ±12
	10	1.175 ±12
B'	1	428 ±15
	2,5	452 ±10
	5	492 ±15
	10	463 ±12

Como puede observarse, el valor de la D. Q. O. obtenido por este método es inferior al determinado con KMnO_4 en caliente, para el mismo agua.

La influencia de la concentración de las muestras sobre las medidas efectuadas es semejante a la observada por el método anterior.

- Influencia del tiempo de oxidación.

Variando el tiempo de contacto muestra-oxidante, se realizaron diferentes ensayos con disoluciones al 5% de aguas B; los resultados obtenidos se exponen en la tabla A. 5.

TABLA A. 5. - Valores obtenidos para la D. Q. O. con KMnO_4 en frío, variando el tiempo de contacto

Tiempo de oxidación (h)	D. Q. O. (ppm)
1	808 ± 40
2	1.185 ± 12
4	1.276 ± 12
8	1.410 ± 22
12	1.535 ± 16
24	1.613 ± 5
48	1.876 ± 7
120	2.072 ± 26

Se observa un aumento en el valor de la D. Q. O. obtenido, al aumentar el tiempo de oxidación, hasta llegar, incluso, a superar al más alto de los determinados para el mismo agua con KMnO_4 en caliente; desde luego, en cinco días puede estropearse en cierta medida el reactivo, pero, precisamente por esto, se realizan paralelamente los correspondientes ensayos en blanco, aunque también es cierto que en presencia de sustancias reductoras es más fácil el paso de KMnO_4 a MnO_2 , que a su vez cataliza la descomposición; por supuesto, 5 días parece un tiempo excesivamente elevado para un ensayo como el que se estudia.

3º. - Método con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{SO}_4$) a reflujo

- Influencia de la concentración de las muestras:

Variando la concentración de las muestras, se obtuvieron los resultados que recoge la tabla A. 6, después de 2 h de ebullición a reflujo.

TABLA A. 6. - Valores obtenidos para la D. Q. O. con $K_2Cr_2O_7$, variando la concentración de las muestras

Agua	Concentración de la muestra (%)	D. Q. O. (ppm)
A	10	2.130 ± 46
	30	2.179 ± 54
	50	2.203 ± 73
A'	10	940 ± 38
	30	975 ± 51
	50	960 ± 62
B	10	2.345 ± 49
	30	2.413 ± 60
	50	2.441 ± 43
B'	10	1.058 ± 56
	30	1.103 ± 46
	50	1.098 ± 73
C	10	2.406 ± 47
	30	2.497 ± 50
	50	2.460 ± 53
C'	10	1.129 ± 48
	30	1.155 ± 35
	50	1.186 ± 66

Puede observarse, en primer lugar, la superioridad de este método frente a los dos anteriores.

La concentración de las muestras no parece tener una influencia digna de consideración en el valor de la D. Q. O., al menos en el intervalo ensayado. Una concentración del 30% resulta bastante apropiada para realizar las medidas, ya que, dado el rango de valores en que se mueve la D. Q. O. de las aguas ensayadas, asegura siempre un exceso de reactivo superior a los 5 ml, como recomienda la norma (97).

- Influencia del tiempo de oxidación:

Empleando muestras de una concentración del 30% en agua C y variando el tiempo de ebullición, se obtuvieron los resultados que recoge la tabla A. 7.

TABLA A. 7. - Valores obtenidos para la D. Q. O. con $K_2Cr_2O_7$, variando el tiempo de ebullición

Tiempo de oxidación (h)	D. Q. O. (ppm)
1	2. 516 ± 35
2	2. 497 ± 50
3	2. 524 ± 42

Los resultados de la tabla parecen indicar que el dicromato potásico ejerce su poder oxidante sobre las aguas ensayadas, en un tiempo no superior a 1 h.

A. 5. - ELECCION DEL METODO MAS APROPIADO

La tabla A. 8 recoge, a modo de resumen comparativo, - los valores de D. Q. O. obtenidos para las aguas ensayadas, por cada uno de los tres métodos estudiados. La concentración de las muestras es la más favorable en cada caso, es decir: 5% para los dos primeros y 30% para el tercero; en cuanto al tiempo de oxidación, se ha tomado el que señala la norma correspondiente (10 min para el 1º, 4 h para el 2º y 2 h para el 3º), a fin de comparar tres métodos estandarizados.

TABLA A. 8. - Comparación entre los valores obtenidos para la D. Q. O. por cada uno de los tres métodos empleados

Agua	Método utilizado	D. Q. O. (ppm)
A	KMnO ₄ en caliente KMnO ₄ en frío K ₂ Cr ₂ O ₇ (+ Ag ₂ SO ₄) a reflujo	1.609 ± 35 - 2.179 ± 54
A'	KMnO ₄ en caliente KMnO ₄ en frío K ₂ Cr ₂ O ₇ (+ Ag ₂ SO ₄) a reflujo	615 ± 20 - 1.103 ± 46
B	KMnO ₄ en caliente KMnO ₄ en frío K ₂ Cr ₂ O ₇ (+ Ag ₂ SO ₄) a reflujo	1.741 ± 49 1.276 ± 12 2.413 ± 60
B'	KMnO ₄ en caliente KMnO ₄ en frío K ₂ Cr ₂ O ₇ (+ Ag ₂ SO ₄) a reflujo	671 ± 30 492 ± 15 1.155 ± 35
C	KMnO ₄ en caliente KMnO ₄ en frío K ₂ Cr ₂ O ₇ (+ Ag ₂ SO ₄) a reflujo	1.792 ± 59 - 2.497 ± 50
C'	KMnO ₄ en caliente KMnO ₄ en frío K ₂ Cr ₂ O ₇ (+ Ag ₂ SO ₄) a reflujo	- - 1.186 ± 60

La superioridad del método con dicromato a reflujo parece evidente.

La D. Q. O. total de una cualquiera de las aguas ensayadas, antes de recibir el tratamiento de coagulación propuesto, debe ser igual a la suma de la D. Q. O. del agua que resulta de dicho tratamiento más las correspondiente al precipitado separado de la fase líquida; es decir, para el agua B, por ejemplo, debe cumplirse:

$$D. Q. O. _B = D. Q. O. _{B'} + D. Q. O. _P$$

El balance anterior se ha comprobado empleando prime_ ro KMnO_4 en caliente y posteriormente $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, como oxidantes.

Para ello, se trataron 500 ml de agua B con H_2SO_4 con centrado y se separó el precipitado obtenido, redisolviéndolo con un pequeño volumen de NaOH 1N, completando con agua destilada los -- 500 ml de partida. Los valores de D. Q. O. obtenidos para la disolu ción resultante, D, se exponen en la tabla A. 9.

TABLA A. 9. - Valores obtenidos para la D. Q. O. del precipitado ligní nico (D. Q. O. P)

Método	Concentración de la muestra	Tiempo de oxidación	D. Q. O. (ppm)
KMnO_4 en ca_ liente	5/100	10 min	794 \pm 48
		20 min	830 \pm 32
		1 h	1.084 \pm 36
		2 h	1.052 \pm 52
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (+ + Ag_2SO_4) a reflujo	30/100	2 h	1.280 \pm 59

Repasando la tabla A. 3, pueden verse los valores de -- D. Q. O. obtenidos por el método con KMnO_4 en caliente, para las aguas B y B' al 5% y después de un tiempo de ebullición de 1 h , al cual pa_ rece que el KMnO_4 ha ejercido todo su poder oxidante sobre las aguas en cuestión.

$$\text{D. Q. O. }_B = 1.977 \pm 31$$

$$\text{D. Q. O. }_{B'} = 836 \pm 43$$

Por otra parte : D. Q. O. P = 1.084 \pm 36 ppm; por tanto:

836 \pm 1.084 = 1.920 ppm, resultado que es inferior al de D. Q. O. B en menos de un 3%.

Por el método con $K_2Cr_2O_7$ (+ Ag_2SO_4) a reflujo, resulta:

$$\left. \begin{array}{l} D.Q.O._{B} = 2.413 \quad 60 \text{ ppm} \\ D.Q.O._{B'} = 1.103 \quad 46 \text{ ppm} \end{array} \right\} \text{Tabla A. 6}$$

Como $D.Q.O._{p} = 1.280 \pm 59 \text{ ppm}$, se obtiene:

$1.103 + 1.280 = 2.383 \text{ ppm}$, valor que difiere del correspondiente al agua B en menos de un 2%.

El balance se cierra, pues, en ambos casos con un error muy pequeño.

La diferencia entre los valores de D.Q.O. obtenidos -- con dicromato y con $KMnO_4$ (permanganato) a 1 h, para el agua B, es de:

$2.413 - 1.977 = 436 \text{ ppm}$, que se distribuye como sigue:

$1.103 - 836 = 267 \text{ ppm}$ para el agua después de tratada, B', y

$1.280 - 1.084 = 196 \text{ ppm}$ para la materia coagulada con ácido.

La suma arroja 463 ppm.

De todo lo visto, se deduce que el método más adecuado para la determinación de la D.Q.O. de las aguas residuales ensayadas en el presente trabajo, es el que emplea como oxidante $K_2Cr_2O_7$ en medio ácido, con Ag_2SO_4 como catalizador de oxidación. Este será, pues, el procedimiento empleado, siguiendo la técnica operativa descrita en el apartado A. 3. 1. 3., con una concentración del 30% para las muestras y un tiempo de 2 h de ebullición a reflujo.

Dado que el volumen de muestra es de 10 ml en todos los casos, la cantidad de agua residual presente en cada una será de 3 ml y, por tanto, el valor de la D.Q.O. se calcula mediante la expresión:

$$\text{D.Q.O.} = \frac{(V_B - V_M) \cdot f \cdot 0,25 \cdot 1.000 \cdot 8}{3} \text{ ppm}$$

donde V_M y V_B son, como ya se indicó, los volúmenes, en mililitros, de disolución de sal de Mohr 0,25N consumidos en la valoración final, para la muestra y el ensayo en blanco, respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

- 1.- VIAN, A., RODRIGUEZ, J. y ANSALDO, J.; "Una solución al vertido de aguas residuales de las industrias patero-papeleras". Cat. de Química Industrial, Univ. de Madrid (1971).
- 2.- "La contaminación causada por la Industria Papelera"; O.C.D.E., Ministerio de Asuntos Exteriores de España (1974).
- 3.- RICO AVELLO, G.C.; "Constitución y Comportamiento de las Hemicelulosas en la Fabricación de Celulosa". Publicado en el libro homenaje al Prof. Dr. Obdulio Fernández con motivo de su ingreso en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Madrid (1969).
- 4.- LIBBY, C.E.; "Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel". Tomo I, 1^a ed., 3^a imp., C.E.C.S.A., México (1974).
- 5.- LUND, H.F.; "Industrial Pollution Control Handbook". Mc Graw Hill, Nueva York (1971).
- 6.- NEMEROW, N.L.; "Liquid Waste of Industry. Theories, Practice and Treatment". Addison Wesley, Reading, Massachusetts (1971).
- 7.- "La Industria Química en España en 1974". Comisión Asesora de Estudios Técnicos de la Industria Química Española, Madrid (1975).

- 8.- GEHN, H.W. y GOVE, G.W.; *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 69(12), T-426 (1968).
- 9.- BEBIN, J.; *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 71(10), T-215 (1970).
- 10.- ROBINSON, W.E.; *Chem. Eng. Prog.*, 65(6), 78 (1969).
- 11.- MORGAN, O.P.; *Pulp and Paper*, 43(2), 110 (1969).
- 12.- WESTON, R.F. y RICE, W.D.; *Tappi*, 45(3), 223 (1962).
- 13.- BROSIG, A. Jr., KIRK, D.G., LISANTI, A.F. y ZABBAN, W.; *Tappi*, 54(3), 386 (1971).
- 14.- WOODARD, F.E., SPROUL, O.J. y ATKINS, P.F.; *Journal of W.P.C.F.*, 36(11), 1.401 (1964).
- 15.- CHIAVERINA, J.; *Investigación Técnica Pap.*, 7(26), 1.033 (1970).
- 16.- BARRON, P.; *Posibilidades de depuración de los residuos industriales de todo tipo que se viertan en el río Urumea*", Asoc. de Invest. Técn. de la Ind. Pap. Esp., Tolosa (1965).
- 17.- THIRUMURTHI, D., Mc KENNA, G. y BOWN, H.G.; *Water Se_wage Works*, 116(12), 491 (1969).
- 18.- CLARKE, J. y DAVIS, M.W.Jr.; *Tappi*, 52(10), 1.923 (1969).
- 19.- ONISHI, A.; *Kami Pa Gikyoshi*, 25(2), 79 (1971).

- 20.- BUFTON, R.G., SEMANCIK, J.R. y KING, G.G.; Pat. Alem. n° 2.056.032, 14 Nov. 1969.
- 21.- CALMON, C., HEIF, A.H. y HELFGOTT, T.; Pat. U.S.A. n° 3.699.039, 2 Nov. 1970.
- 22.- DAVIS, C.L.Jr.; *Tappi*, 52(11), 2.132 (1969).
- 23.- "Massive Color Removal System Being Constructed by International Paper Company". *Southern Pulp and Paper Manufacturer*, 32(4), 26 (1969).
- 24.- SPRUILL, E.L.; *Water Sewage Works*, 118(3), 15 (1971).
- 25.- DOBOLYI, E.; *Papiriapar*, 14(2), 39 (1970).
- 26.- KEMMER, F.; Pat. U.S.A. n° 3.578.587, 5 Enero 1970.
- 27.- MOLDER, H., PADIL, T. y TEPAKS, L.; Pat. U.R.S.S. n° 258.932, 26 Feb. 1968.
- 28.- WOODARD, F.E. y ETZEL, J.E.; *Journal of W.P.C.F.*, 37(7), 990 (1965).
- 29.- BERGER, H.F.; *Tappi*, 49(8), 78A (1966).
- 30.- Mc GLASSON, W.C.; THIBODEAUX, L.J. y BERGER, H.F.; *Tappi*, 49(12), 521 (1966).
- 31.- BEDER, H. y GILLESPIE, W.J.; *Tappi*, 53(5), 883 (1970).
- 32.- LEITNER, G.F.; *Metal Progr.*, 98(6), 62 (1970).
- 33.- LESZCZYNSKI, C. y ZIELINSKI, J.; *Przegl. Papier*, 26(11-12), 385 (1970).

- 34.- RUZICKOVA, D.; *Pap. Celul.*, 25(5), 148 (1970).
- 35.- MARCINKOWSKY, A.E., JOHNSON, J.E.Jr., KRAUS, K.A. y KUPPERS, J.R.; Pat. U.S.A. n^o 3.537.988, 7 Feb. 1968.
- 36.- CASE, F.N., KAU, D.L., SMILEY, D.E. y GARRISON, A.W.; "Nuclear Technology in Environmental Pollution", I.A. E.A., Viena (1971).
- 37.- VIAN, A., ROMERO, A. y RODRIGUEZ, J.; Pat. Esp. n^o 329.528, 27 Julio 1966.
- 38.- GLAUDEMANS, C.P. y TIMELL, T.E.; *Journ. Am. Chem. Soc.*, 80(3), 1.209 (1958).
- 39.- HAMILTON, J.K. y THOMPSON, N.S.; *Journ. Am. Chem. Soc.* 79(12), 6.464 (1957).
- 40.- DUTTON, G.C. y SMITH, J.; *Journ. Am. Chem. Soc.*, 78(8), 3.744 (1956).
- 41.- CROON, I. y ENSTRÖM, B.F.; *Tappi*, 44(12), 870 (1961).
- 42.- HAMILTON, J.K., KIRCHER, H.W. y THOMPSON, N.S.; *Tappi*, 78(6), 2.508 (1956).
- 43.- Mc KINNEY, J.W.; *Paper Trade Journal*, 122(4), 58 (1946).
- 44.- YLLNER, S. y ENSTRÖM, B.; *Svensk Pappers Tidning*, 59(6), 229 (1956).
- 45.- WHITE, E.V.; *Journ. Am. Chem. Soc.*, 63(11), 2.871 (1941).

- 46.- WADMAN, W.H.; ANDERSON, A.B. y HASSID, W.Z.; *Journ. Am. Chem. Soc.*, 76(8), 4.097 (1954).
- 47.- PEARL, I.A.; "The Chemistry of Lignin", Marcel Dekker. Nueva York (1967).
- 48.- PEARL, I.A.; *Chem.&Eng. News*, 42(26), 80 (1964).
- 49.- LEGER, F. y HIBBERT, H.; *Journ. Am. Chem. Soc.*, 60(3), 565 (1938).
- 50.- BRINK, D.L., HOSSFELD, R.L. y SANDSTROM, W.M.; *Journ. Am. Chem. Soc.*, 71(6), 2.275 (1949).
- 51.- PEARL, I.A., BEYER, D.L., JOHNSON, B. y WILKINSON, S.; *Tappi*, 40(5), 374 (1957).
- 52.- SMITH, D.C.; *Journ. Chem. Soc.*, 9(7), 2.347 (1955).
- 53.- SOBOLEV, I. y SCHUERCH, C.; *Tappi*, 41(8), 447 (1958).
- 54.- GOLDSCHMID, O. y HERGERT, H.L.; *Tappi*, 44(12), 858 (1961).
- 55.- FORSS, K., FREMER, K.E. y STENLUND, B.; *Papper och Trä*, 48(9), 565 (1966).
- 56.- FORSS, K. y FREMER, K.E.; *Tappi*, 47(8), 485 (1964).
- 57.- JENSEN, W., FREMER, K.E. y FORSS, K.; *Tappi*, 45(2), 122 (1962).
- 58.- FREUDENBERG, K. y KNOF, L.; *Chem. Berg.*, 90, 2.957 (1957).

- 59.- FORSS, K., FREMER, K.E. y STENLUND, B.; *Papper och Trä*, 48(11), 669 (1966).
- 60.- BAILEY, A.; *Journ. Am. Chem. Soc.*, 73(5), 2.325 (1951).
- 61.- RYDHOLM, S.A.; "*Pulping Processes*", Interscience, Nueva York (1965).
- 62.- HAGGLUND, E.; "*Chemistry of Wood*", Academic Press, Nueva York (1951).
- 63.- BRAUNS, F.E. y BRAUNS, D.A.; "*The Chemistry of Lignin*", Academic Press, Nueva York (1960).
- 64.- FIELD, L, DRUMMOND, P.E., RIGGINS, P.H. y JONES, E.A.; *Tappi*, 41(12), 721 (1958).
- 65.- Mc NAUGHTON, J.C., YEAN, W.Q. y GORING, D.A.; *Tappi*, 50(11), 548 (1967).
- 66.- HAMILTON, J.K., PARTLOW, W. y THOMSON, N.S.; *Tappi*, 41(12), 803 (1958).
- 67.- ADAMS, G.A.; *Tappi*, 40(9), 721 (1957).
- 68.- GREEN, J.W.; *Tappi*, 39(7), 472 (1956).
- 69.- KHOLK'IN, Y.I.; "*Chromatography in Wood Chemistry*", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1969).
- 70.- BONNER, W.A. y CASTRO, A.J.; "*Química Orgánica Básica*", Alhambra, 1^a ed., Madrid (1968).

- 71.- OLSON, J.E. y SAMUELSON, O.; *Svensk Pappers Tidning*, 68(6), 179 (1965).
- 72.- YORSTON, F.H.; *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 63 (c), T-102 (1962).
- 73.- Norma Tappi T 13 m-54.
- 74.- MEREWETHER, J.W.; *Tappi*, 45(2), 159 (1962).
- 75.- JONES, H.R.; "Pollution Control and Chemical Recovery in the Pulp and Paper Industry", Noyes Data Corp, Londres (1973).
- 76.- FAIR, G.M., GEYER, J.C. y OKUN, D.A.; *Water and Wastewater Engineering*", Vol. 2, John Wiley, Nueva York (1968).
- 77.- CHARACKLIS, W.G. y BUSCH, A.W.; *Chem. Eng.*, 79(10), 61 (1972).
- 78.- ANDREWS, W.A., MOORE, D.K. y LE ROY, A.C.; "A Guide to the Study of Environmental Pollution", Prentice-Hall of Canada, Scarborough (1972).
- 79.- RICHMAN, D. y SHANGRAW, R.F.; *Aerosol Age*, 11(6) (1966).
- 80.- NOGUERA, J.; *Ing. Quím.*, 5(47), 79 (1973).
- 81.- "Normas Internacionales para el Agua Potable", Organización Mundial de la Salud, Ginebra (1962).
- 82.- HISER, L.L. y BUSCH, A.W.; *Journ. of W.P.C.F.*, 36 (4), 505 (1964).

- 83.- TOOL, H.R.; *Water Sewagw Works*, 114(6), 211 (1967).
- 84.- DE PEDRO, J.L.; *Ing. Quím.*, 6(61), 89 (1974).
- 85.- GORE, W.L.; "Métodos Estadísticos para Experimentación Química y Tecnológica", Tecnos, Madrid.
- 86.- KOULOHERIS, A.P.; *Chem. Eng.*, 77(15), 143 (1970).
- 87.- ROSS, R.D.; "Industrial Waste Disposal", Reinhold (1968).
- 88.- METCALF & EDDY Inc.; "Wastewater Engineering", Mc Graw-Hill, Nueva York (1972).
- 89.- CORSON, F.L.; Pat. U.S.A. nº 3.816.338, 11 Junio 1974.
- 90.- CORSON, F.L.; Pat. U.S.A. nº 3.852.038, 3 Diciembre 1974.
- 91.- LIPTAK, B.G.; "Handbook of Environmental Engineers", Chilton Book Co., Pensylvania (1974).
- 92.- STEVENS, B.W. y KERNER, J.W.; *Chemical Engineering*, 82(3), 84 (1975).
- 93.- ALAVEDRA, P., VIDAL, T. y COLOM, J.F.; *Ingeniería Química*, 8(91), 135 (1976).
- 94.- LEFORT, D.; *Dyna*, 1(5), 205 (1973).
- 95.- MOORE, W.A., LUZDAK, F.J. y RUCHHOFT, C.C.; *Analyt. Chem.*, 23(9), 1.297 (1951).

- 96.- "Handbook of Water Analysis", Hach. Chem. Co., Ames Iowa (1973).
- 97.- Bull. ITF., 24(149), 576(1970).
- 98.- KOLTHOFF, I.M. y SANDELL, E.V., "Tratado de Química Analítica Cuantitativa", Nigan, Buenos Aires (1932).
- 99.- AYRES, G.H.; "Análisis Químico Cuantitativo", Ed. del Castillo, Madrid (1970).