

Optimización de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Americana de Curtidos Ltda. y Cía. S.C.A.

Optimization of Treatment Plant Wastewater Americana de Curtidos Ltda. y Cía. S.C.A.

Luisa Fernanda Suárez Vallejo, Juan Pablo Arrubla Vélez*

Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia
Correo-e: lfsuarez@utp.edu.co, *juanpablo77@utp.edu.co

Resumen— En este documento se describe la optimización de la planta de tratamiento de aguas residuales de la curtiembre Americana de Curtidos Ltda. y Cía. S.C.A, debido al aumento en la producción y a las nuevas exigencias de la norma ambiental Colombiana. Se determinaron los parámetros de funcionamiento de los nuevos tanques de coagulación - floculación, mediante el desarrollo de pruebas de jarras donde se encontraron los parámetros óptimos de pH (5,5), dosis de coagulante policloruro de aluminio PAC (270mg/L), tiempo de retención en el tanque de coagulación (5min), dosis de floculante polímero aniónico Lipesa® (1mg/L), tiempo de retención en el tanque de floculación (20 min) con una velocidad de agitación (20 rpm). Se encontró diferencia significativa ($p < 0.05$) entre los tratamientos comparados (convencional y mejorado) con un impacto positivo sobre la calidad del efluente en cuanto a disminución de la carga contaminante para los parámetros SST en un 43.3%, DQO 22.33%, DBO 32.52%, Grasas y Aceites 44.41%, y Cromo 71.32%. por parte de los nuevos parámetros de funcionamiento implementados. Se determinó que los resultados del nuevo proceso se acogen a lo estipulado en el decreto 3930 de 2010 y se acercan a las metas de reducción propuestas en la Resolución 868 del 2008

Palabras clave— Aguas residuales industriales, Curtiembre, decreto 3930 de 2010, prueba de jarras, PTAR.

Abstract— This paper describes the optimization of the wastewater treatment plant of Americana de Curtidos Ltda. y Cía. S.C.A tannery, due to production increasement and new demandings of Colombian environmental law, it was determined the working parameters of the new coagulation flocculation tanks. Through the development of jar tests, where they were found the optimum parameters of pH (5,5), PAC polyaluminium chloride coagulant dosage (270 mg/L), retention time in the coagulation tank (5min), Lipesa® anionic polymeric flocculant dosage (1 mg/L), retention time in the flocculation tank (20 min) with an agitation speed of 20 rpm. It was found a significant difference ($p < 0.05$) between the compared treatments (convetional and improved) with a positive impact on the effluent quality in terms of reduction of pollution load for SST at 43.3%, 22.33% COD, BOD 32.52%, 44.41% Fats and Oils, and Chromium 71.32%. levels by the new parameters operation implemented. It was determined that the values of the new process benefiting Decree 3930 of 2010 and approach reduction targets proposed in Resolution 868 of 2008.

Key Word — Industrial waste water, Tannery, Decree 3930 of 2010, jar test, RWTP

I. INTRODUCCIÓN

La actividad industrial se relaciona con uso del agua de diferentes formas, bien sea incorporándola al proceso productivo, en refrigeración, calefacción o en servicios internos de la industria [1]; cuando el agua es incorporada en el proceso para la mayoría de los casos, es necesario el abastecimiento como el desecho de la misma; convirtiendo a las industrias, en una de las cuatro principales fuentes de aguas residuales; junto con las aguas domésticas o urbanas, escorrentías de usos agrícolas y pluviales [2].

Cuando se realizan estos vertimientos se causan efectos negativos sobre los cuerpos receptores, es decir sobre el recurso hídrico, impacto que a toda costa debe disminuirse o eliminarse totalmente; por ahora, a pesar de que el enfoque de fabricación del cuero sigue los protocolos hacia técnicas de producción más limpia, es necesario encontrar complementariamente un tratamiento óptimo del efluente que permita alcanzar los parámetros requeridos a nivel legislativo y que se encuentre dentro del alcance económico de la empresa [2]. En la segunda década del año 2000 se cuenta con el conocimiento técnico necesario para solucionar los problemas medioambientales, sin embargo los alcances económicos de las empresas no permiten la aplicación total de todos los avances tecnológicos, y se deben enfocar los esfuerzos en el tratamiento al final del tubo para cumplir con las exigencias legales, más que para lograr a cabalidad un proceso de producción totalmente limpio.

Americana de Curtidos Ltda. y Cía. S.C.A. se dedica a la producción de cuero a partir de pieles de ganado vacuno; así mismo produce juguetes caninos a partir de carnaza que es la capa interna que se une a la epidermis y que es separada de la flor del cuero, es decir de la parte pilosa de las pieles mediante una máquina llamada “divididora” [3] y finalmente fabrica gelatina industrial a partir de la carnaza de rechazo del proceso de juguetes caninos. El proceso de elaboración del cuero consiste en cuatro etapas principales: Ribera (sucesivas

etapas de remojo y pelambrado de las pieles en baños de sulfuro), curtido (las pieles libres de pelo, impurezas y grasas son sometidas a un baño de sal de cromo que enlaza y estabiliza las fibras de colágeno creando un material duradero), recurtido (el cuero es tratado nuevamente con sales de cromo para obtener determinadas calidades) y acabado (se le da al cuero el color, textura, y calibre deseado) [4]; las aguas residuales provenientes de este proceso presentan cambios de pH desde 2,5 hasta 12; contienen una gran cantidad de contaminantes: Materia orgánica, sales, nutrientes, sulfuros, compuestos orgánicos, bacterias patógenas, virus, metales principalmente cromo, compuestos sedimentables, grasas y aceites, una gran cantidad de sólidos flotantes entre otros; sin el manejo adecuado causan impactos negativos sobre la biota del cuerpo hídrico en el que sean descargados; malos olores, corrosión de estructuras metálicas e incluso afectación sobre estructuras de hormigón; enfermedades en la piel y respiratorias [4].

Esta fábrica, pertenece a la jurisdicción ambiental de la Corporación Autónoma Regional de Risaralda CARDER¹, entidad que establece las concesiones para el abastecimiento de agua, los permisos de vertimiento y regula las cargas contaminantes de los mismos [5], establece objetivos de calidad para los principales cuerpos de agua en el Departamento de Risaralda [6] y calcula el factor regional para el cobro de tasas retributivas [7]. A su vez la CARDER funciona bajo lineamientos del Sistema Nacional Ambiental encabezado por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible², que reglamenta de manera general, entre otros, los usos del agua y residuos líquidos[8], sin embargo son aun vigentes para Americana de Curtidos los siguientes artículos del Decreto 1594³: 37 a 48, 72 a 79, 155, 156, 158, 160 y

1. La Corporación Autónoma Regional de Risaralda, CARDER, es un ente corporativo de carácter público creada por la Ley, encargada por la ley de administrar, dentro del área de su jurisdicción, el medio ambiente y los recursos naturales renovables y propender por su desarrollo sostenible de conformidad con las disposiciones legales y las políticas del Ministerio del Medio Ambiente; esta corporación junto con otras 32 corporaciones autónomas regionales distribuidas por todo el país forman parte del Sistema Nacional Ambiental - SINA, presidido en jerarquía por el Ministerio del Ambiente que tiene entre sus funciones, la de dirigir y coordinar las actividades en materia ambiental de las entidades integrantes del SINA. Disponible en: <http://www.carder.gov.co/web/es/naturaleza-juridica/#sthash.etqGPiW0.dpuf>

2. En 1993 mediante la Ley 99 fue creado el Ministerio de Ambiente, como organismo rector de la política y normatividad ambiental que encabezaría el Sistema Nacional Ambiental - SINA [31] más tarde mediante la Ley 790 de 2002 se modifica la estructura de la rama ejecutiva con una fusión de entidades u organismos nacionales y de ministerios, cambiando su denominación a Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial Colombiano - MAVT [29]; pero las funciones del Ministerio de Vivienda volvieron a independizarse en el año 2011 con la Ley 1444 por medio de la cual se escinden unos ministerios y se dictan otras disposiciones [30] tomando el nombre que aún conserva Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible.

3. El Decreto 1594 de 1984 expedido por el Ministerio de Agricultura en ausencia de otros entes reguladores y trata entre otros, de los usos del agua y

161 hasta cumplirse el plazo fijado en [9] para quedar finalmente bajo los lineamientos de [8].

En esta curtiembre se aplica la segregación de vertimientos, que consiste en realizar oxidación de sulfuros, recirculación de baños de cromo y extracción de grasas previamente al tren de tratamiento primario que consiste en el cribado de las aguas para eliminar los sólidos flotantes de mayor tamaño lo cual se logra con rejillas o cribas y tamices, desengrasado con trampas de grasa y sedimentación ayudada por la adición de coagulantes y floculantes para aumentar tamaños de partículas y desestabilizar flóculos logrando así un mejor tiempo de sedimentación y finalmente se descarga el efluente después de pasar los lodos producidos en los decantadores por el filtro-prensa.

En la Figura 1 se observa el esquema de tratamiento de afluentes con los siguientes componentes: 1-Pozo de Succión (con sus respectivas cribas y trampa de grasas), 2-Bomba, 3-Tamiz estático, 4-Contenedor de Lodos tamiz estático, 5-Tanque de homogenización (con sus dos agitadores), 6-Tanque de Coagulación (con agitador), 7-Tanque de floculación (con agitador), 8-Tanques preparadores de PAC y polímero aniónico, 9-Decantadores, 10-Bomba, 11-Tanques acondicionadores de lodo, 12- Filtro-prensa, 13- Pozo de recepción de la planta de oxidación de sulfuros, 14- Tanques de oxidación de sulfuros, 15- Bomba, 16- Tubos tipo venturi, 17- Decantadores, 18- Lechos de secado, 19- Reactores de extracción de grasas, 20- Contenedores de grasa.

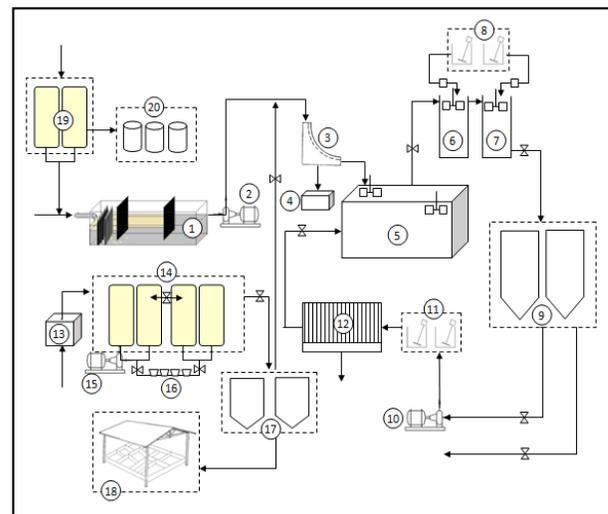


Figura 1. Diagrama del tren de tratamiento de aguas residuales industriales implementado en Americana de Curtidos.

Ya que en anteriores estudios para la planta de tratamiento de aguas residuales PTARI de esta curtiembre habían evidenciado que eran necesarios mayores tiempos de retención en los tanque de coagulación - floculación para

residuos líquidos y dicta los parámetros a cumplir para vertimiento a un cuerpo de agua.

lograr remociones mayores de los contaminantes [10]; se ven en la necesidad de un aumento en el volumen de los tanques y así mismo la determinación de sus parámetros óptimos de funcionamiento: pH, dosis de coagulante y floculante, tiempos de retención y velocidad de mezcla en el floculador; lo que se logra a través de la prueba de jarras a tomas puntuales de muestras del tanque de homogenización, las variables de control escogidas son remoción de turbidez y color.

Se estudiaron los estadísticos descriptivos de los datos para verificar la aplicación de una prueba T con la herramienta estadística SPSS versión 22, con el fin de comparar los tratamientos encontrados con la prueba de jarras y escoger aquel con mayores remociones de turbidez; el color se tomó como un segundo parámetro de comparación en caso de encontrar remociones de turbidez muy parecidas. Se simuló el tratamiento escogido como óptimo tomando caracterización de aguas para la muestra cruda y después del tratamiento simulado en jarras para tener una idea de si los resultados del nuevo proceso se acogen a lo estipulado en la legislación referente a vertimientos actual [11] y se acercan al cumplimiento de la nueva norma que entrará en vigencia en el 2017 [8].

Se hace pertinente también, apreciar las diferencias del entre el proceso antiguo y el presente en la PTARI, y el acercamiento a las metas de calidad acordadas con la CARDER [12], a través de la evaluación de efluentes; para esto se tomaron los datos de caracterizaciones mensuales obteniéndose un histórico de caracterizaciones para los años 2013 y 2014 los cuales fueron también analizados con la herramienta estadística SPSS versión 22, obteniéndose estadísticos descriptivos que son evaluados para aplicación posterior de prueba T que permita demostrar una diferencia poblacional tomando como factor diferenciador el año; ya que los nuevos tanques fueron instalados al finalizar el 2013; comparando los parámetros DQO, DBO₅, SST, grasas y aceites, Cr⁺³ y Sulfuros; para evidenciar estadísticamente los cambios en el proceso de coagulación floculación.

II. METODOLOGÍA

1. Determinación de los parámetros óptimos de funcionamiento de los tanques de coagulación floculación.

El diseño de experimento para la prueba de jarras (protocolo sugerido por el fabricante del equipo de jarras utilizado Phipps&Bird) [13] es una secuencia que simula el tratamiento físico-químico para el estudio de las siguientes variables que corresponden a los parámetros de funcionamiento de las unidades de coagulación floculación: Valor de pH óptimo para la coagulación, dosis óptima de coagulante Poli-Cloruro de Aluminio PAC-A del proveedor EXCHEM, tiempo de retención en el tanque de coagulación, dosis óptima del floculante Polímero Aniónico (Lipesa 1538) del proveedor EXRO, tiempo de retención en el tanque de floculación y velocidad de agitación para floculación. Se toman como

variables de repuesta el porcentaje de turbidez removida %T_{Removida} y porcentaje de Color Removido %C_{Removido}, dando mayor importancia a la turbidez por estar relacionada directamente con los sólidos en suspensión que a su vez se conforman por contribuciones de todos los contaminantes del agua a excepción de los gases disueltos; por lo cual, la turbidez es ideal para darnos una idea de la efectividad del tratamiento aplicado, esto puede observarse en pruebas de jarras anteriores realizadas en Americana de Curtidos Ltda. y Cía. S.C.A., donde además de registrarse el porcentaje de disminución de la turbidez se registra el porcentaje de remoción de sólidos suspendidos totales obteniéndose funciones de comportamientos equivalentes [10]; el color se registra como un segundo punto de referencia.

En cuanto a las variables:

El valor de pH óptimo para la coagulación, se estudió con el fin de observar su comportamiento más no se pretende en ningún momento cambiar este parámetro de funcionamiento pues el p-H de las aguas residuales del tanque de homogenización presenta valores dentro de un rango de 6.898 a 8.004 según [14] que se encuentra dentro del rango de funcionamiento especificado en la ficha técnica de PAC-A[15]; es decir, para pH entre 5.5 y 8.

La naturaleza de los baños manejados en el proceso y su efecto neutralizante; cuando son mezclados los baños descargados de pelambre (altamente alcalinos con un pH entre 12 y 13), con los baños del proceso de curtición (ácidos con un pH entre 1 y 3), generan los valores de pH encontrados en el tanque de homogenización y esto evita el consumo de mas productos químicos como álcalis ó ácidos.

Para la dosis óptima de coagulante las concentraciones ensayadas son 160, 190, 210, 240, 270, y 300mg/L a partir de una solución al 10% de Policloruro de Aluminio PAC-A por ser valores alrededor de los parámetros utilizados en la anterior unidad de coagulación; el tiempo de retención en el tanque de coagulación se estudia para 5, 10, 15, 20, 25 y 30 min, rango determinado por la capacidad de los tanques (diseñados con el objeto de aumentar los tiempos de retención que se lograban con los anteriores); para la dosis de floculante polímero anionico Lipesa 1538 se estudian concentraciones de 1; 0,9; 0,8; 0,7 y 0,6 mg/L a partir de una solución preparada al 0.002%; para el tiempo óptimo de retención en el tanque de floculación se ensayaron tiempos de 5min, 10min, 15min, 20min, 25min y 30 min y velocidades de agitación de 10 RPM, 20 RPM 30 RPM 40 RPM y 50 RPM según estudios previos de la planta registrados en [10].

El diseño experimental pretendió determinar, cuál de los tratamientos produce mejores resultados en cuanto a porcentaje de turbidez removida. Para esto mueve una sola variable por vez; el resultado para cada etapa determina los valores de las variables utilizadas en la siguiente; al final del ensayo, obtenemos parámetros que constituyen un tratamiento

TABLA I ESQUEMA PARA LA RECOLECCIÓN DE DATOS DE LAS PRUEBAS DE JARRAS

Observación	Velocidad de agitación Coagulación [RPM]	Velocidad de agitación Floculación [RPM]	Tiempo Retención en Coagulación [min]	Tiempo Retención en Floculación [min]	DOSIS PAC [ml]	Concentración Coagulante PAC [mg/L]	DOSIS [ml] LIPESA	Concentración Floculante LIPESA [mg/L]	Sedimento [mm]	Color Pto.Co	Turbidez FTU	%T _{Removida}	%C _{Removido}
1	300	30	3	10	3	300	0	0	11	5900	1000	65,52	56,93
2	300	30	3	10	2,7	270	0	0	11	5850	850	70,69	57,30
3	300	30	3	10	2,4	240	0	0	10	5350	950	67,24	60,95
4	300	30	3	10	2,1	210	0	0	9	6450	900	68,97	52,92
.
.
.
.
.
57	300	30	5	10	2,7	270	0,5	1	10	4150	600	76	74,46
58	300	30	5	10	2,7	270	0,45	0,9	9	2800	800	68	82,76
59	300	30	5	10	2,7	270	0,4	0,8	9	3300	750	70	79,69
60	300	30	5	10	2,7	270	0,35	0,7	8	3000	700	72	81,53

Tabla 1. Esquema para la recolección de datos de las pruebas de jarras donde se ejemplifican los datos recolectados para cada observación.

determinado; en este estudio son comparadas dos pruebas de jarras completas para todos los parámetros de funcionamiento, Registrando 60 observaciones en total para cada tratamiento como se ejemplifica en la Tabla 1.

Se realiza tratamiento de datos con la herramienta estadística SPSS versión 22 para obtener los estadísticos descriptivos media, mediana, varianza, máximos, mínimos, curtosis y asimetría; se evalúa sobre estos descriptivos la normalidad mediante prueba de Kolmogorov Smirnov escogida por el número de datos a analizar, la independencia mediante prueba de rachas basada en la moda (estadístico Z Bilateral) y homocedasticidad mediante prueba de Levene (basada en la mediana) para la posterior aplicación de la prueba T tomando como factor determinante el tratamiento para escoger aquel que presente mejores porcentajes de turbidez removida.

2. Determinación del impacto sobre la calidad del efluente al instalar los nuevos tanques de coagulación floculación.

Se realizó caracterización de aguas residuales industriales con una frecuencia mensual según lo exige la norma en [5] con el fin de conocer las cargas contaminantes de los efluentes antes y después de la implementación de los nuevos tanques de coagulación-floculación; para el caso se realizaron muestreos en la salida al río y la composición de las muestras se realizó conforme los protocolos consignados en el manual de procesos de Americana de Curtidos [16] basado en las exigencias de la norma [11] en un tiempo total de 4 horas tomando una alícuota cada media hora así:

a) Se mide la temperatura.

b) Se toma una muestra representativa y directamente en botella de vidrio de boca ancha que haya sido enjuagada con solvente, esto para remover cualquier película de detergente y secada previamente; esta muestra no se puede subdividir pues se pierde la grasa en cada recipiente. La alícuota es tomada en

la superficie del canal integrando una sola muestra conformada por todas las alícuotas recogidas durante el tiempo del muestreo (Esta muestra es para el análisis de grasas).

c) Se mide el caudal de afluente por canaleta Parshall la cual se encuentra aforada mediante la siguiente relación:

$$Q = 381.2 * H^{1.580}$$

Donde:

Q [L/s] es el caudal.

H [m] es la altura que se toma en la canaleta Parshall.

d) Se apartan alícuotas simples para las mediciones de pH.

La composición de la muestra de 2L se realiza teniendo en cuenta que se recogen 2L para los análisis de laboratorio. Con la siguiente fórmula se calcula el volumen a tomar en cada alícuota:

$$V_i = [v / (N * Q_p)] * Q_i$$

Donde:

V_i= Volumen de cada alícuota.

V=Volumen que se desea componer.

Q_p=Caudal promedio de aforo.

N=Numero de muestras tomadas en 4 horas.

Q_i=Caudal instantáneo en cada medición.

Se determinaron inmediatamente después del muestreo sólidos suspendidos totales SST, grasas y aceites GyA, demanda química de oxígeno DQO, demanda biológica de oxígeno en 5 días DBO₅, cromo trivalente Cr⁺³ y Sulfuros S⁻² según los protocolos consignados en [17]; obteniendo un

TABLA II CARACTERIZACIONES MENSUALES DE AGUAS RESIDUALES AÑOS 2013 Y 2014

Mes	SST ppm		DQO ppm		DBO ₅ ppm		GRASAS ppm		CROMO+3 ppm		SULFUROS ppm	
	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014
1	372,58	287,64	5867,09	4134,64	2154,71	1922,89	98,76	74,66	31,42	9,79	1,80	2,45
2	527,83	100,59	6109,09	4205,62	2588,68	1818,05	192,77	88,76	27,54	0,00	5,51	1,48
3	395,29	367,23	2637,37	4312,99	1015,10	1866,67	132,82	105,08	28,46	2,26	0,95	3,39
4	325,21	345,10	4810,74	5155,56	2228,89	1691,50	182,44	105,88	27,76	6,54	8,33	6,54
5	522,26	124,25	5352,15	3505,99	2650,55	1967,07	153,14	121,26	31,41	11,98	1,96	1,50
6	380,32	190,10	5127,34	3271,57	2771,44	1501,60	147,90	30,35	28,17	6,39	5,63	17,57
7	377,93	203,44	5535,08	3825,21	2523,46	1756,45	177,15	31,52	27,56	2,87	12,60	1,43
8	426,49	234,21	5896,75	3928,95	2657,86	1146,05	111,26	97,37	12,36	2,63	0,00	1,32
9	442,98	195,34	5995,85	3257,49	2801,05	954,50	107,39	81,02	4,47	2,22	6,26	1,11
10	360,12	90,13	4477,34	3423,87	2741,23	1646,77	69,87	38,98	16,12	14,62	12,90	4,87
11	201,78	286,66	3712,67	3850,73	1753,21	1240,42	62,77	120,21	13,45	7,93	10,76	3,96
12	339,33	208,62	4257,42	3557,11	1886,05	1227,27	43,40	50,12	3,95	5,83	9,08	22,14

Tabla 2. Caracterizaciones del efluente de Americana de Curtidos Ltda. y Cía S.C.A. durante los años 2013 y 2014

historial de 12 caracterizaciones previas a la instalación de los nuevos tanques (año 2013) y 12 caracterizaciones después de la misma (año 2014) como se resume en la Tabla 2.

Posteriormente se realizó análisis estadístico de los datos obtenidos mediante el programa SPSS versión 22 con el fin de soportar estadísticamente la disminución en las concentraciones de contaminantes en los efluentes, después de implementar el funcionamiento de los nuevos tanques de coagulación floculación; se obtienen entonces los estadísticos descriptivos media, mediana, varianza, máximos, mínimos, curtosis y asimetría y se calculan la normalidad utilizando una prueba de Shapiro-Wilk, (escogida debido a que se analiza una muestra de menos de 30 datos), independencia mediante prueba de Rachas (basada en la Mediana estadístico Z Bilateral), y homocedasticidad con prueba de Levene (basada en la mediana) para la posterior aplicación de una prueba T que demuestre una diferencia significativa en las medias de las concentraciones de los parámetros de calidad del agua evaluados entre 2013 y 2014.

III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

1. Determinación de los parámetros óptimos de funcionamiento de los tanques de coagulación floculación.

Se calculan los estadísticos descriptivos resumidos en la tabla Tabla 3. utilizando el programa SPSS versión 22 para la variable de respuesta porcentaje de turbidez removida donde al comparar las medias y las medianas correspondientes de cada ensayo de jarras o tratamiento, se nota que los porcentajes de turbidez removida %T_{Removida} medidos en el tratamiento 1, son más altos que para el tratamiento 2, lo que implicaría una mejoría en los resultados del tratamiento 1 sobre el 2; sin embargo se pretende dar un apoyo a este supuesto con la prueba T, entonces posteriormente se evalúan estos estadísticos en cuanto a normalidad, homocedasticidad e

independencia de los datos siguiendo las hipótesis estadísticas de la Tabla 4. Para definir si es válido aplicar esta prueba estadística que nos permita determinar cuál es el mejor tratamiento encontrado en cuanto a remoción de turbidez.

TABLA III ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS PARA % DE TURBIEDAD REMOVIDA.

Ensayo Jarras	Media	Mediana	Varianza	Máximo	Mínimo	Curtosis	Asimetría
Tratamiento 1	64,3	68,8	172,01	81,3	24,0	1,32	-1,40
Tratamiento 2	56,5	55,1	138,82	78,6	17,0	0,86	-0,23

Tabla 3. Estadísticos Descriptivos, para % de Turbidez removida analizados con la herramienta estadística SPSS versión 22

TABLA IV HIPÓTESIS ESTADÍSTICAS PARA LA COMPROBACIÓN DE SUPUESTOS

Hipotesis	Normalidad	Homocedasticidad (Homogeneidad de Varianzas)	Independencia
Ho (Hipótesis Nula)	Los datos siguen una distribución Normal , para cada grupo de datos que conforman un tratamiento (Jarras 1 y Jarras 2)	Las Varianzas de los grupos de los dos tratamientos o ensayos de Jarras son iguales	Los datos que conforman cada grupo de tratamiento son Independientes entre sí , (se comportan de manera aleatoria)
Ha (Hipótesis Alterna)	Los datos, provenientes de cada grupo de tratamiento No siguen una distribución Normal .	Las Varianzas de los grupos de los dos tratamientos o ensayos de Jarras son diferentes (Existe Heterocedasticidad)	Los datos que conforman cada grupo de tratamiento No son Independientes entre sí , (No se comportan de manera aleatoria)

Tabla 4. Hipótesis Estadísticas para la comprobación de supuestos necesarios para aplicar la prueba T con nivel de Significancia $\alpha = 0,05$

TABLA V VALIDACIÓN DE SUPUESTOS

Ensayo Jarras	Número de datos N	Prueba de Normalidad Kolmogorov Smirnov	Prueba de Independencia. Rachas basada en la Moda (Estadístico Z Bilateral)	Homocedasticidad: Prueba de Levene, (basada en la mediana)
Tratamiento 1	60	0,000	0,072	0,734
Tratamiento 2	60	0,200	0,021	

Tabla 5. Validación de supuestos, usando valores de significancia (p-valores). No se Rechaza Hipotesis Nula (Ho), si P-valor > 0,05. Se acepta Hipotesis Alterna (Ha), Si P-Valor < 0,05. Analizados con la herramienta estadística SPSS versión 22.

Se usó el criterio de Kolmogorov-Smirnov para evaluar la normalidad, dado que el número de datos por grupo es superior a 50, se observa la en

Tabla 5. que la comprobación de supuestos es válida para la normalidad y la independencia en el tratamiento 1 y la homocedasticidad se cumple al comparar las varianzas de los dos tratamientos; con base en que más del 50% de los supuestos se cumplen, se puede proceder a ejecutar la prueba T para comparación de medias de los ensayos de jarras o tratamientos en estudio.

En la Tabla 6. se plantean las hipótesis que se desean comprobar al aplicar la prueba T para la comparación de los tratamientos. Los resultados de la prueba T presentados en la Tabla 7. permiten concluir que existe diferencia significativa p-valor de $0,001 < 0,05$ entre los dos tratamientos comparados en cuanto a $\%T_{Removida}$. La diferencia favorece el tratamiento 1, que presenta un promedio de remoción más alto que el tratamiento 2.

Probablemente y de acuerdo a los factores que intervienen en cada ensayo el tiempo de retención en Floculación jugaría un papel importante incidiendo en la mejor remoción; sin embargo para sacar conclusiones de este tipo, el estudio debe ser realizado bajo el esquema de un diseño experimental que permita observar la incidencia de los factores que intervienen en los ensayos y sus interacciones; contrario al caso de estudio donde se manipularon las variables de manera independiente, atendiendo el método que tradicionalmente se utiliza para la determinación de los parámetros adecuados para el funcionamiento de unidades de coagulación - floculación para el tratamiento del agua.

TABLA VI HIPÓTESIS PARA LAS COMPARACIONES ENTRE TRATAMIENTOS CON LA PRUEBA T

Hipótesis	Sobre igualdad de medias definidas por cada grupo de tratamiento.
Ho (Hipótesis Nula)	Las medias de los tratamientos, son iguales.
Ha (Hipótesis Alterna)	Las medias de los tratamientos, son diferentes.

Tabla 6 Hipótesis prueba T para las comparaciones entre Tratamientos, Nivel de Significancia $\alpha = 0,05$ analizados con la herramienta estadística SPSS versión 22

TABLA VII RESULTADOS PRUEBA T POR FACTOR TRATAMIENTO

Tratamientos Comparados	Variable Comparada	Valor del Estadístico T	Significancia Bilateral p-Valor	Diferencia de Medias
Tratamiento 1 Tratamiento 2	$\%T_{Removida}$	3,436	0,001	7,820

Tabla 7. Resultados para la prueba T por factor tratamiento, basada en la comparación de medias entre porcentajes de turbidez removida con la herramienta estadística SPSS versión 22.

Complementando los resultados de la prueba T, para los tratamientos, se muestran los diagramas de cajas y sesgo y las barras de error, estas últimas se observan en la Figura 2. donde se muestra la diferencia entre el tratamiento 1 y 2, la cual favorece desde el punto de vista de mejor remoción de turbiedad, al ensayo o tratamiento 1.

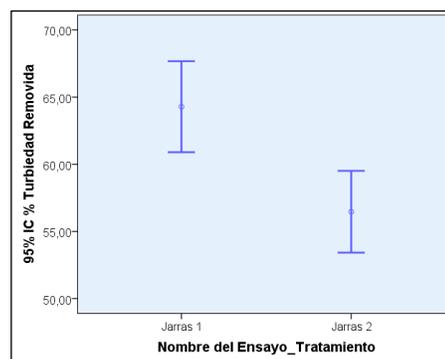


Figura 2. Barras de error para los tratamientos 1 y 2.

El diagrama de caja y sesgo

Figura 3. muestra para el ensayo Jarras 1, que existen algunos valores atípicos inferiores al promedio, estos valores corresponden al uso de un parámetro de concentración de floculante ensayado y que se excluye en la práctica, debido a los bajos porcentajes de remoción. Este parámetro de concentración había sido comparado con otro valor de concentración en floculante con el objeto de encontrar el que mejor respuesta en la remoción de turbiedad producía.

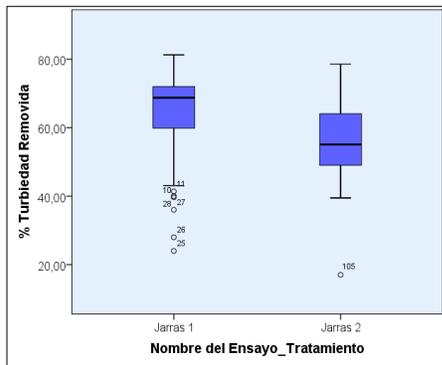


Figura 3. Diagrama de cajas y sesgo para los tratamientos 1 y 2

TABLA VIII COMPARACIÓN DE PARÁMETROS EXIGIDOS POR LA NORMA Y RESULTADOS OBTENIDOS EN EL PROCESO COAGULACIÓN – FLOCULACIÓN.

Parámetro	Remoción Lograda	Remoción logrado	Remoción Resolución 2534/13 CARDER	Remoción Decreto 1594 de 1984
DBO5	893.17 Kg/día	24.76%	<=905.19 Kg/día	Remoción >80%
SST	552.96 Kg/día	79.38%	<=889.7 Kg/día	Remoción >50%
Grasas y Aceites	223.14 Kg/día	85.30%	>=244.28 Kg/día	Remoción >20%
Cr+6	0.00 ppm	0.00 ppm	0.00 ppm	Máximo 0.05 ppm

Tabla 8 Se registran los parámetros de las caracterizaciones inicial y final para la simulación del tratamiento coagulación-floculación en jarras y posterior comparación con lo exigido por la norma.

Finalmente se realizó caracterización de una muestra y se aplicó la prueba de jarras con los parámetros de funcionamiento encontrados de coagulación – floculación; para comparación con los límites exigidos para el vertimiento según Resolución 2534 de 2013 emitida por la CARDER [5] y Decreto 1594 del 84 del Ministerio de Agricultura [11] se calculó la remoción lograda y el porcentaje de remoción con los siguientes factores:

$$Remoción \left(\frac{kg}{día} \right) = (C_i - C_f) * \left(\frac{43200}{1 * 10^6} \right) * Q_v$$

$$\% Remoción = \left(\frac{100\%}{C_i} \right) * (C_i - C_f)$$

Donde:

Ci= Concentración inicial en mg/L

Cf= Concentración final en mg/L

Qv= Caudal de vertimiento en L/s

El primer factor es aplicable siempre y cuando la PTARI se encuentre bajo el funcionamiento habitual con un funcionamiento de 12h/día. Si se calcula para un caudal de 9.1L/s que es el promedio del vertimiento al momento de las pruebas se obtienen los valores registrados en la

Tabla 8.

Se debe aclarar que según la lógica del proceso de tratamiento de aguas residuales y los protocolos de muestreo y análisis de las caracterizaciones, el valor de la concentración inicial que se toma para el cálculo real de la Remoción y % de Remoción logrado por el tren de tratamiento de Americana de Curtidos Ltda. S.A. y S.C.A corresponde a los parámetros medidos a muestras tomadas del pozo de succión, antes de que sus corrientes lleguen a las primeras cribas, sean extraídas de forma manual las grasas que se quedan en la correspondiente trampa de grasas y pasen por el tamiz estático; dando lugar así, a una mayor concentración inicial de grasas y por lo tanto a una remoción y porcentaje de remoción de grasas y DBO5 mayor a los registrados en la

Tabla 8 con lo cual se logran los estándares de remoción exigidos por la norma.

- Determinación del impacto sobre la calidad del efluente al instalar los nuevos tanques de coagulación floculación.

Para las caracterizaciones mensuales antes y después de la instalación de las nuevas unidades de coagulación-floculación se calculan los estadísticos descriptivos resumidos en la Tabla 9. utilizando el programa SPSS versión 22 para variables de caracterización tomados por pares donde al comparar las medias y las medianas correspondientes de cada parámetro, se nota que las concentraciones del contaminante presentes en el efluente, son más altas para el año 2013 que para el 2014, lo que implicaría mayores remociones después de la implementación de los nuevos tanques de coagulación floculación; sin embargo se pretende dar un apoyo a este supuesto con la prueba T, entonces posteriormente se evalúan la normalidad, homocedasticidad e independencia de los datos para definir si es válido este análisis estadístico.

Se validan los supuestos de normalidad para los estadísticos descriptivos resumidos en la Tabla 9. utilizando una prueba de Shapiro-Wilk, escogida debido a que se analiza una muestra de menos de 30 datos; independencia mediante prueba de Rachas, basada en la Mediana (Estadístico Z Bilateral), y

TABLA IX ESTADÍSTICOS DESCRIPTIVOS PARA LOS DATOS DE LAS CARACTERIZACIONES MENSUALES DE 2013 Y 2014

Parámetros o Variables Caracterizadas	Media		Mediana		Varianza		Máximo		Mínimo		Curtosis		Asimetría	
	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014
SST	389,3	219,4	379,1	206,0	7661,70	8067,50	527,8	367,2	201,8	90,1	1,21	-0,81	-0,29	0,16
DQO	4981,6	3869,1	5239,7	3838,0	1118174,73	290922,36	6109,1	5155,6	2637,4	3257,5	0,66	1,79	-1,04	1,16
DBO ₅	2314,4	1561,6	2556,1	1669,1	290655,10	115968,23	2801,1	1967,1	1015,1	954,5	1,84	-1,13	-1,43	-0,54
GRASAS	123,3	78,8	122,0	84,9	2428,42	1127,15	192,8	121,3	43,4	30,4	-1,15	-1,43	-0,15	-0,32
CROMO	21,1	6,1	27,6	6,1	106,81	19,45	31,4	14,6	4,0	0,0	-1,20	-0,38	-0,69	0,60
SULFUROS	6,3	5,6	5,9	2,9	20,32	47,76	12,9	22,1	0,0	1,1	-1,32	2,60	0,08	1,90

Tabla 9 Estadísticos descriptivos caracterizaciones 2013 y 2014 obtenidos a través del programa estadístico SPSS

homocedasticidad con prueba de Levene basada en la mediana; todas con un nivel de significancia $\alpha=0,05$; los resultados de estas pruebas se registran en la

Tabla 10. La comprobación de supuestos es válida en la mayoría de subgrupos conformados por los parámetros o variables caracterizadas en cada año evaluado, con excepción del incumplimiento de la normalidad para el DBO₅ y Cromo en 2013 y de Sulfuros en 2014. También el parámetro Grasas se aleja del cumplimiento de la independencia en el año 2013.

No obstante, los datos cumplen en su gran mayoría la prueba de independencia, homocedasticidad en todos los casos, e incluso la normalidad se cumple para más del 50% de los grupos conformados, lo que no invalidaría la ejecución de la prueba T, para comparar grupos de iguales parámetros o variables en los dos años de seguimiento.

Después de determinar el cumplimiento de los supuestos para realizar la prueba T, se procede a su aplicación bajo las hipótesis señaladas en la

Tabla 11.

TABLA X VALIDACIÓN DE SUPUESTOS NECESARIOS PARA LA PRUEBA T

Parámetros o variables	Año	No. de datos N	Prueba Normalidad	Prueba Independencia Rachas	Homocedasticidad Prueba de Levene
SST	2013	12	0,463	1,000	0,714
	2014	12	0,644	1,000	
DQO	2013	12	0,192	0,762	0,075
	2014	12	0,196	0,762	
DBO ₅	2013	12	0,027	1,000	0,434
	2014	12	0,234	0,130	
GRASAS	2013	12	0,719	0,034	0,141
	2014	12	0,193	1,000	
CROMO	2013	12	0,020	0,130	0,102
	2014	12	0,555	0,762	
SULFUROS	2013	12	0,427	0,762	0,825
	2014	12	0,001	0,762	

Tabla 10 Validación de supuestos necesarios para realizar la prueba T, usando valores de significancia (p-valores). No se rechaza la hipótesis nula (H₀), si p-valor>0,05. Se acepta hipótesis alterna (H_a), Si p-valor<0,05. Programa estadístico SPSS.

TABLA XI HIPÓTESIS PARA LAS COMPARACIONES ENTRE VARIABLES POR AÑO CON LA PRUEBA T

Hipótesis	Sobre igualdad de medias definidas por cada subgrupo de dentro de cada Año de Caracterización.
H ₀ (Hipótesis Nula)	Las medias de los subgrupos, que conforman cada bloque de Año caracterizado, son iguales entre sí al comparar subgrupos de variables iguales
H _a (Hipótesis Alternativa)	Las medias de los subgrupos, que conforman cada bloque de Año caracterizado, son diferentes entre sí al comparar subgrupos de variables iguales.

Tabla 11 hipótesis para las comparaciones entre variables por año con la prueba

TABLA XII RESULTADOS DE LA PRUEBA T PARA LAS CARACTERIZACIONES MENSUALES DE 2013 Y 2014

Parámetros o Variables Caracterizadas	Años Comparados	Grados de Libertad (gl) (Varianzas Iguales)	Valor del Estadístico T	Significancia Bilateral p-Valor	Diferencia de Medias
SST	2013	22	4,689	0,000	169,75
	2014				
DQO	2013	22	3,247	0,004	1112,67
	2014				
DBO ₅	2013	22	4,09	0,000	752,75
	2014				
GRASAS	2013	22	2,576	0,017	44,41
	2014				
CROMO	2013	22	4,658	0,000	15,08
	2014				
SULFUROS	2013	22	0,244	0,081	0,583
	2014				

Tabla 12. Resultados de la prueba T por factor Año, comparación de medias entre caracterizaciones de los mismos parámetros. No se rechaza hipótesis nula (H₀), si p-valor>0,05. Se acepta hipótesis alterna (H_a), Si p-valor<0,05.

Se aplicó prueba T, para validar la diferencia significativa entre medias para los parámetros de caracterización tomados por pares y como se observa en la

Tabla 12. la comprobación de supuestos es válida en la mayoría de subgrupos conformados por los parámetros de la caracterización a excepción sólo de la variable sulfuros, donde el p-valor $0,081 > 0,05$, no hace rechazable la hipótesis nula de igualdad de medias, esto se ve también reflejado en el muy bajo valor en la diferencia entre medias comparadas con las demás variables.

Es lógico que el resultado para el parámetro sulfuros sea que sus medias son iguales entre sí para los años 2013 y 2014, ya que el tratamiento fisicoquímico no es el que implica la remoción de este contaminante, tal como si lo es, el pre-tratamiento que reciben los baños de pelambre en la planta de oxidación de sulfuros; el mejoramiento de la calidad de las

aguas, se puede apreciar observando el porcentaje de reducción de las demás cargas contaminantes en 2014 Tabla 13.

TABLA XIII REDUCCIÓN EN LAS CARGAS CONTAMINANTES

Parámetro	Diferencia de Medias de la carga contaminante	Media de la carga contaminante en 2013	% de Disminución de la carga contaminante
SST	169,75	389,3	43,60%
DQO	1112,67	4981,6	22,34%
DBO ₅	752,75	2314,4	32,53%
GRASAS	44,41	123,3	36,02%
CROMO	15,08	21,1	71,62%
SULFUROS	0,583	6,3	9,23%

Tabla 13 Reducción de las cargas contaminantes en los efluentes comparando las descargas de 2013 con los de 2014

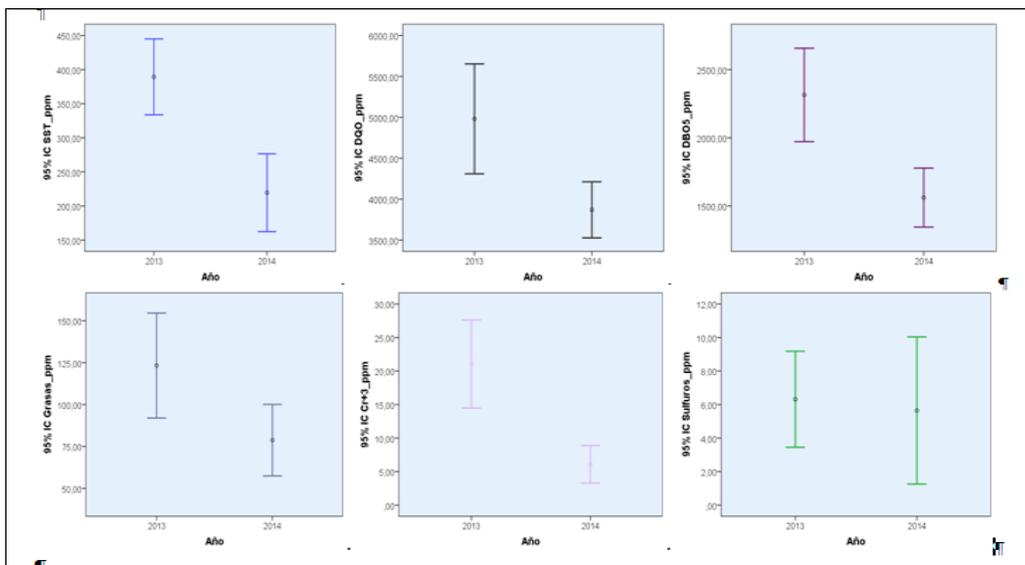


Figura 4. Diagramas de barras de error para comparación de variables por Años obtenidos con la herramienta estadística SPSS.

Los diagramas de Barras de Error para un intervalo de confianza del 95% Figura 4., muestran gráficamente lo concluido con las pruebas T, al comparar la misma variable contaminante en cada año, donde se nota claramente que para sulfuros se trasponen las barras de error mostrando que no hay diferencia significativa entre ambas muestras, pero para los parámetros SST, DQO, DBO₅, Grasas y Cr⁺³, se observa una diferencia que favorece el año 2014, en el sentido de que para estas variables se obtuvieron concentraciones significativamente más bajas que en 2013, mejorando la calidad del efluente.

En cuanto al alcance de los parámetros de calidad exigidos por el Decreto 3930 [8] reglamentados por la Resolución 0631[9] todavía se deben lograr mayores disminuciones en la carga contaminante pero esta norma aún no se aplica a Americana de Curtidos Ltda. y Cía S.C.A

TABLA XIV COMPARACIÓN DE CARGAS CONTAMINANTES

Parámetro	Media		Máximos permisibles
	Media 2013	Media 2014	
SST	389,3	219,4	600
DQO	4981,6	3869,1	1200
DBO ₅	2314,4	1561,6	600

GRASAS	123,3	78,8	60
CROMO	21,1	6,1	2
SULFUROS	6,3	5,6	3

Tabla 14 Comparación de las medias de cargas contaminantes para el 2013 y 2014 con los máximos permisibles según Resolución 0631

IV. CONCLUSIONES

En cuanto al funcionamiento de los tanques de coagulación-floculación de la PTAR (Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Industriales) de Americana de Curtidos S.A. Ltda. y Cía. S.C.A se encontraron como parámetros óptimos: pH 5,5, dosis de coagulante policloruro de aluminio PAC 270mg/L, tiempo de retención en el tanque de coagulación 5min, dosis de floculante polímero aniónico Lipesa® 1mg/L, tiempo de retención en el tanque de floculación 20 min con una velocidad de agitación de 20 rpm.

Se encontró diferencia significativa ($p < 0.05$) entre los tratamientos comparados (convencional y mejorado) con un impacto positivo sobre la calidad del efluente en cuanto a disminución de la carga contaminante para los parámetros SST en un 43.3%, DQO 22.33%, DBO 32.52%, Grasas y Aceites 44.41%, y Cromo 71.32%.

En cuanto al alcance de los parámetros de calidad exigidos por el Decreto 3930 reglamentados por la Resolución 0631 todavía se deben lograr mayores disminuciones en la carga contaminante, esto se puede alcanzar al adaptar accesorios en el tanque de coagulación que permitan modificar el tiempo de retención de coagulación. Además debe ser intervenido el proceso de oxidación de sulfuros que se realiza antes de liberar el efluente a la PTARI.

RECOMENDACIONES

No es necesario realizar análisis de SST (Sólidos Suspendidos Totales) para ser usados como parámetros de comparación preliminar y posterior al tratamiento en las pruebas de jarras ya que en ensayos anteriores se observa que los porcentajes de remoción de esta medición son reflejados de manera efectiva por la medición de la turbiedad.

Se sugiere plantear un diseño experimental donde se puedan evaluar las interacciones entre las variables que intervienen en la totalidad del proceso de coagulación floculación.

REFERENCIAS

- [1] C. C. d. Liñán, *Las aguas subterráneas. Importancia y perspectivas*, Madrid: Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 1993, p. 21.
- [2] Ramalho, *Tratamiento de Aguas Residuales*, Barcelona: Reverté, 1996, pp. 8-26.
- [3] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Territorial de Colombia, *Guía Ambiental para la Industria del Curtido y Preparado del Cuero*, Bogotá D.C. (Colombia):

Panamericana, 2006, pp. 25-90.

- [4] R. M. Pampín, *Producción Limpia en la Industria de la Cuertiembre*, Galicia: Universidad de Santiago de Compostela, 2007, pp. 141-162.
- [5] *Resolución 2534*, Corporación Autónoma Regional de Risaralda, del 18 de Agosto de 2013.
- [6] *Resolución 252*, Corporación Autónoma Regional de Risaralda, del 26 de Febrero de 2007.
- [7] *Resolución 562*, Corporación Autónoma Regional de Risaralda, del 3 de Abril de 2013.
- [8] *Decreto 3930*, Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, del 25 de Octubre de 2010.
- [9] *Resolución 0631*, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, del 17 de Marzo de 2015.
- [10] A. Morales, "Caracterización de los Procesos de Coagulación y Floculación de Americana de Curtidos Ltda y Cía. S.C.A", Americana de Curtidos Ltda. y Cía. S.C.A., 2009.
- [11] *Decreto 1594*, Ministerio de Agricultura, del 16 de Junio de 1984..
- [12] *Resolución 868*, Corporación Autónoma Regional de Risaralda, de 2008.
- [13] E. G. Wagner, *JAR TEST INSTRUCTIONS*, Virginia: Phipps&Bird.
- [14] Departamento de Gestión Ambiental de Americana de Curtidos Ltda. y Cía. S.C.A, «Control diario de p-H Tanque de Homogenización PTARI,» Santa Rosa de Cabal, 2013.
- [15] EXCHEM, *Ficha Técnica Policloruro de Aluminio PAC-A*.
- [16] Departamento de Gestión Ambiental Americana de Curtidos, *Manual de Operaciones*, Santa Rosa de Cabal.
- [17] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington: Andrew D. Eaton, Mary Ann H. Franson, 2012 .