



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales

“Aplicación a escala piloto del proceso de foto-Fenton para el tratamiento de aguas contaminadas con azul de metileno en la Escuela Superior Politécnica del Litoral.”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentada por:

Gabriela Stefanía Suárez Suárez

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2015

AGRADECIMIENTO

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en aquellos momentos de debilidad y por darme la oportunidad de conocer personas maravillosas que en el transcurso de mi carrera se convirtieron en parte de mi familia.

A la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL, por darme la oportunidad de estudiar y ser una profesional.

A mi director de tesis, PHD. Guillermo Francisco Torres, Ing. Diana Tinoco por la oportunidad de trabajar con ellos, por su constante ayuda, por creer y confiar en mí, ya que con sus conocimientos, su experiencia, su paciencia y su motivación han logrado en mí pueda terminar mis estudios con éxitos

DEDICATORIA

A Dios, por bendecirme para llegar hasta donde he llegado, siendo verdadera fuente de amor y sabiduría.

A los mejores padres del mundo: Norma Suárez y Marcos Suárez, por su apoyo incondicional, por ser mi fortaleza en aquellos momentos de debilidad, por sus atenciones y cariño, por ser honestos y por ser personas exitosas.

A mis hermanas: Katty Suárez y Evelyn Suárez porque ser parte importante de mis triunfos y fracasos, por sus sabios consejos y no dejarme vencer, por ser las mejores cómplices de vida.

A mis familiares, amigos y a quienes recién se sumaron a mi vida para ser valiosa compañía junto a sus sonrisas de ánimos; ya que a lo largo de este trabajo aprendí que nuestras diferencias se transforman en riquezas cuando existe respeto y verdadera amistad.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Ph. D. Luis Domínguez Granda
Presidente

Ph. D. Francisco Torres Andrade.
Director de Tesis

Ing. Bernardo Mora Andrade
Vocal Principal

DECLARACIÓN EXPRESA

La responsabilidad del contenido de este Proyecto de Graduación, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Gabriela Suárez Suárez.

RESUMEN

La creciente demanda de la sociedad por la remediación de aguas contaminadas de diversos orígenes, como en el caso de las industrias, entre ellas las industrias textiles, los laboratorios de análisis químicos y otras organizaciones, que generan aguas residuales, las cuales contienen en muchos casos cantidades elevadas de residuos orgánicos, biológicos e inorgánicos generados por diferentes procesos industriales y/o actividades productivas directas e indirectas hace inminente la necesidad de tratar estos efluentes para descargarlos al ambiente sin afectar recursos acuáticos, suelos, y otros componentes del ecosistema [14]. Dichos residuos líquidos en muchos casos son enviados al alcantarillado público o a su vez descargados directamente a los canales hídricos más cercano sin la aplicación de un tratamiento adecuado, lo que ocasiona que las vertientes de agua natural lleguen a mediano o largo plazo a incrementar su nivel de materia orgánica y compuestos tóxicos en general, que inhabilitan a estos recursos para el consumo humano, agrícola y hasta el propio industrial.

Debido a estos problemas, actualmente se han desarrollado nuevas tecnologías de depuración, tendientes a elevar los niveles de remoción de los contaminantes del agua o del suelo. Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) se basan en su capacidad de generación in-situ de radicales hidroxilo (OH^\cdot), especie con un elevado potencial de oxidación, que favorecen las reacciones químicas capaces de oxidar la materia orgánica presente en los efluentes. Uno de estos procesos se conoce como foto-Fenton el cual se basa en la combinación de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , con un catalizador en la forma química de Fe(II) y radiación ultravioleta (UV). Estos radicales (OH^\cdot) son capaces de oxidar muchos compuestos orgánicos de forma no selectiva y con altas velocidades de reacción. Este trabajo de investigación desarrolla la aplicación del proceso de foto-Fenton para la eliminación de un compuesto tóxico como el azul de metileno y la reducción del carbón orgánico total (COT) presente en dos tipos de aguas residuales que fueron estudiadas. Se ha seleccionado un efluente de una empresa textil, LASANTEX, localizada en la ciudad de Pelileo, Provincia del Tungurahua, en la que se tiñen elaboran y fabrican pantalones vaqueros y prendas de origen similar y el efluente que se genera en un laboratorio de análisis químico de la ciudad de Guayaquil.

Se han realizado pruebas experimentales en el laboratorio de Microbiología del Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales de la ESPOL,

determinando las condiciones óptimas de operación para obtener la máxima eficacia de remoción de materia orgánica y color en las aguas residuales tratadas.

Encontradas las condiciones óptimas de los dos tipos de efluentes tratados con el proceso de foto-Fenton se desarrollaron pruebas a escala piloto, alcanzando porcentajes de remoción del carbón orgánico total (COT) en el efluente textil entre el 42% y el 57%, con un porcentaje de decoloración del 99% y en el efluente de un laboratorio de análisis químico entre el 52 al 60% y un porcentaje de decoloración del 94 %.

Se realizaron evaluaciones de costos referentes a los reactivos utilizados en el proceso de foto-Fenton y se obtuvo un valor de 9.66 USD/m³ de agua tratada para la industria textil y 66.15 USD/m³ de agua tratada para el laboratorio de análisis químico. Si bien estos resultan muy altos, son sin embargo mucho menores que aquellos que se pagan por tratamiento de incineración a gestores ambientales calificados en el caso de las aguas con azul de metileno, o mediante tratamientos biológicos o físico-químicos convencionales en el caso de las aguas de la industria textil.

Comparando el tratamiento actual que reciben los dos efluentes estudiados, el proceso de foto-Fenton muestra ser una alternativa viable para el tratamiento de aguas contaminada con azul de metileno como el contaminante principal y otros presentes en los efluentes.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	II
ÍNDICE GENERAL.....	V
ABREVIATURAS	VIII
SIMBOLOGÍA	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABLAS	XII
ÍNDICE DE ECUACIONES	XIV
ÍNDICE DE GRÁFICAS	XV
INTRODUCCIÓN	XVII
1. GENERALIDADES.....	2
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Justificación Técnica.....	4
1.3 Planteamiento del problema	5
1.4 Hipótesis.....	9
1.5 Objetivos.....	9
1.5.1. Objetivo General	9
1.5.2. Objetivos Específicos	9
1.6 Estructura de la Tesis	10
2. MARCO TEÓRICO.....	14

2.1	Visión general del efluente de la industria textil y un laboratorio químico.....	14
2.1.1.	La industria Textil.....	14
2.1.2.	Laboratorio Químico.....	16
2.1.2.1	Efluente del análisis de Tensoactivos.....	18
2.2	Alternativa de tratamientos para aguas residuales.....	19
2.3	Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's).....	20
2.3.1.	Procesos de Fenton y foto-Fenton.....	23
2.3.1.1.	Proceso de Fenton.....	23
2.3.1.2.	Proceso de foto-Fenton.....	25
2.3.2.	Variables que intervienen en el proceso.....	26
2.3.2.1.	pH.....	27
2.3.2.2.	Relación Fe (II)/ H ₂ O ₂	27
2.3.3.	Ventajas e inconvenientes del proceso de foto-Fenton.....	28
3.	METODOLOGÍA.....	31
3.1	Metodología de caracterización de las aguas residuales.....	31
3.1.1.	Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	34
3.1.2.	Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅).....	36
3.1.3.	Analizador del Carbón Orgánico Total (COT).....	40
3.1.4.	Sólidos Suspendidos Totales (SST).....	43
3.1.5.	Color.....	44
3.2	Técnica Experimental.....	46
3.2.1.	Preparación de las muestras.....	46
3.2.2.	Ensayos a escala de laboratorio.....	48
3.2.3.	Ensayos a escala piloto.....	56
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	64
4.1	Tratamiento del efluente del laboratorio químico.....	64
4.1.1.	Caracterización del efluente de laboratorio químico.....	65
4.1.2	Determinación de la dosis óptima del Fe (II).....	68
4.1.3	Determinación de la dosis óptima del H ₂ O ₂	74

4.1.4.	Aplicación de escala piloto.....	80
4.2	Tratamiento del efluente de la industria textil.....	90
4.2.1.	Caracterización del efluente la Industria Textil.....	91
4.2.2.	Determinación de la dosis óptima de H_2O_2	92
4.2.3.	Determinación de la dosis óptima del Fe (II).....	96
4.2.4.	Aplicación a escala piloto.....	100
4.3	Evaluación de Costos.....	110
5.	Conclusiones y Recomendaciones	117
5.1	Conclusiones	117
5.2	Recomendaciones.....	119
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121
	ANEXOS.....	127

ABREVIATURAS

COT	Carbón Orgánico Total
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días
EPA	Environmental Protection Agency
MAE	Ministerio del Ambiente Ecuatoriano
NaOH	Hidróxido de Sodio
PAO's	Procesos Avanzados de Oxidación
pH	Potencial de Hidrógeno
RPM	Revoluciones por minuto
SAE	Sistema de Acreditación Ecuatoriano
SST	Sólidos Suspendidos Totales
TULSMA	Texto Unificado de Legislación Ambiental del Ministerio del Ambiente
UV	Radiación Ultravioleta

SIMBOLOGÍA

CO_2	Dióxido de carbono
$^\circ\text{C}$	Grados centígrados
Fe	Hierro
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hidróxido férrico
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de Hierro Heptahidratado.
H_2O_2	Peróxido de Hidrogeno
$\text{HO}_2\cdot$	Radical Perhidroxilo
λ	Longitud de onda
mg/l	Miligramos por litro
ml/min	Mililitros por minuto
mM	Relación milimolar (milimol/Litro)
$\text{HO}\cdot$	Radical hidroxilo

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Digestor HACH 45600.	36
Figura 3.2. Medidor de Oxígeno Disuelto para el análisis de DBO ₅	39
Figura 3.3. Incubadora a 20°C para el análisis de DBO ₅	40
Figura 3.4. Equipo SHIMADZU TOC-V _{CSN}	411
Figura 3.5. Filtración al vacío del efluente.	444
Figura 3.6. Espectrofotómetro HACH DR 3900.	46
Figura 3.7. Muestra separada en dos fases durante el análisis de Tensoactivos.....	47
Figura 3.8. Regulación de pH del efluente.....	49
Figura 3.9. Ajuste de pH a 3.0.	49
Figura 3.10. Reactivos utilizados en el tratamiento foto-Fenton.	50
Figura 3.11. Práctica experimental del proceso foto-Fenton.....	511
Figura 3.12. Lectura del COT del efluente en el Equipo SHIMADZU TOC-V _{CSN}	55
Figura 3.13. Flujo grama de la técnica experimental.	56
Figura 3.14. Equipos utilizados para las pruebas a escala piloto.....	57
Figura 3.15. Bomba peristáltica utilizada en las pruebas a escala piloto. ...	58
Figura 3.16. Introducción de la dosis de Fe (II) utilizando de un agitador magnético.	59

Figura 3.17. Adición de la dosis de H ₂ O ₂ con micro pipeta.....	60
Figura 3.18. Alícuota cada 5 minutos neutralizando su pH.....	61
Figura 3.19. Obtención del Agua tratada y neutralización del pH.	62
Figura 4.1. Sistema de Tratamiento de foto-Fenton a escala piloto.....	80
Figura 4.2. Dosis de Fe (II) óptima a escala piloto del efluente de laboratorio de análisis químico.	82
Figura 4.3. Dosis de H ₂ O ₂ óptima a escala piloto. ¡Error! Marcador no definido.3	
Figura 4.4. Neutralización del pH de la alícuota de 20ml del efluente del laboratorio químico.	83
Figura 4.5. Parámetro de Sólidos Suspendidos Totales (SST) aplicados al efluente y al agua tratada.	86
Figura 4.6. Apariencia del efluente y al agua tratada por el proceso de foto-Fenton.....	88
Figura 4.7. Estructura del azul de metileno.....	89
Figura 4.8. Aplicación del catalizador Fe(II) a la muestra de agua de la industria textil.....	10101
Figura 4.9. Aplicación del proceso de foto-Fenton al efluente de la industria textil a escala piloto.....	102
Figura 4.10. Ajuste de pH de la alícuota del efluente de la industria textil y filtración del agua tratada..... ¡Error! Marcador no definido.3	
Figura 4.11. Degradación del azul de metileno del efluente de la industria textil a escala piloto.....	10707
Figura 4.12. Apariencia del efluente sin tratar y al agua trtada de la industria textil aplicando el proceso foto-Fenton.....	10908
Figura 4.13. Aspecto de los sólidos en suspensión presente en el agua tratada de la industria textil	10809
Figura 4.14. Aspecto del agua tratada de la industria textil con el proceso de foto-Fenton.....	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.- Parámetros del Laboratorio de análisis químico.	17
Tabla 2.3. Potencial REDOX de algunos agentes oxidantes en medio ácido.	222
Tabla 2.4. Clasificación de los PAO's.....	233
Tabla 2.5. Ventajas e inconvenientes del proceso foto-Fenton.	29
Tabla 3.1. Límites de descarga al alcantarillado público y cuerpos de agua	322
Tabla 3.2. Parámetros empleados para la caracterización del agua residual.	333
Tabla 3.3. Rango de concentraciones en mg/l para DQO.	355
Tabla 3.4. Parámetros de Caracterización del efluente.	48
Tabla 3.5. Reactivos reguladores de pH.....	50
Tabla 3.6. Dosis del reactivo fenton utilizados durante las pruebas experimentales para el efluente del laboratorio químico.....	522
Tabla 3.7. Dosis del reactivo fenton utilizados durante las pruebas experimentales para el efluente de la industria textil.	533
Tabla 4.1. Caracterización del efluente del laboratorio Químico.....	66
Tabla 4.2. Resultados obtenidos al variar la dosis de Fe (II).	72

Tabla 4.3. Resultados obtenidos al variar la dosis de H ₂ O ₂	78
Tabla 4.4. Caracterización del agua tratada.....	86
Tabla 4.5. Caracterización del efluente de la industria textil.....	91
Tabla 4.6. Resultados obtenidos al variar la dosis de H ₂ O ₂	95
Tabla 4.7. Resultados obtenidos al variar la dosis de Fe(II).	99
Tabla 4.8. Caracterización del agua tratada de la industria textil.....	9506
Tabla 4.9. Precio de los reactivos y la electricidad utilizada para el proceso de foto-Fenton.....	¡Error! Marcador no definido.1
Tabla 4.10. Resumen de la evaluación de costo del proceso de foto-Fenton	993
Tabla 4.11. Costo del gestor ambiental al enviar el efluente del laboratorio de análisis químico.	¡Error! Marcador no definido.15
Tabla 4.12. Comparación de costos de trataiento para el efluente del laboratorio de análisis químico.....	10616

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Porcentaje de remoción de la materia orgánica.....	55
Ecuación 2. Fórmula del Caudal del Agua para un reactor continuo.....	58
Ecuación 3. Fórmula para determinar la dosis $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a partir de Fe (II) (mg/l) a escala piloto.....	59
Ecuación 4. Fórmula para determinar la dosis H_2O_2 a escala piloto.....	60
Ecuación 5. Fórmula para determinar el costo de la energía generado por el uso de las lámparas UV.....	111
Ecuación 6. Fórmula para determinar el costo por m^3 del efluente del laboratorio de análisis químico.....	115

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Cinética del proceso foto-Fenton variando la dosis de Fe (II) en 5 y 10 mg/l, manteniendo constante la dosis de [H ₂ O ₂] en 5 ml/100ml de la Muestra 1	69
Grafica 2. Cinética del proceso foto-Fenton variando la dosis de Fe (II) en 20 y 40 mg/l, [H ₂ O ₂] de 5 ml/100ml de la muestra 2.	70
Gráfica 3. Porcentaje de remoción de materia orgánica de las dosis de Fe (II) y manteniendo constante la dosis de H ₂ O ₂ de 5 ml/100ml de muestra.....	71
Grafica 4. Cinética del procesode foto-Fenton variando las dosis de H ₂ O ₂ en 0.5, 1 y 2 ml, y manteniendo constante la dosis de Fe (II) de 20 mg/l en 100 ml de la muestra 2.	75
Gráfica 5. Cinética del proceso de foto-Fenton variando las dosis de H ₂ O ₂ en 8 y 10 ml, manteniendo constante la dosis de Fe (II) de 20 mg/l en 100 ml de la muestra 3.	76
Gráfica 6. Porcentaje de remoción de materia orgánica variando las dosis de [H ₂ O ₂] y manteniendo constante la dosis de Fe (II) de 20 mg/l.....	77
Gráfico 7. Cinética de la degradación de carga orgánica a escala piloto. Aplicando 20 mg/l de Fe(II) y 5 ml de H ₂ O ₂	84
Gráfica 8. Cinética del proceso de foto-Fenton variando las concentraciones de H ₂ O ₂ en 50 mM, 100 mM, 150 mM, 200 mM, 250 mM y manteniendo constante la dosis de Fe (II) en 1,8 mM.....	93

Gráfica 9. Porcentaje de remoción de materia orgánica variando las dosis de H_2O_2 en 50mM, 100mM, 150mM, 200mM, 250mM. Y manteniendo constante la dosis de Fe (II) de 1.8 mM.....	94
Gráfica 10. Cinética del proceso de foto-Fenton variando la dosis de Fe (II) en 0.9, 1.8, 3.6, 5, 10mM, y manteniendo constante la dosis de H_2O_2 en 200 mM.....	97
Gráfica 11. Porcentaje de remoción de materia orgánica variando las dosis de Fe (II) en 0.9 mM, 1.8 mM, 3.6 mM, 5 mM, 10 mM. y manteniendo constante la dosis de H_2O_2 en 200mM.	988
Gráfico 12. Cinética de la degradación de materia orgánica del agua tratada de la industria textil a escala piloto	1044

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los cuatro recursos básicos en el que se apoya el desarrollo de la sociedad en general, sin embargo la contaminación del agua se ha convertido en un problema mundial, lo cual afecta directamente a todos los organismos vivos. Este impacto ambiental es generado también por los efluentes de diversas industrias textiles, laboratorios químicos, entre otros, que descargan directa o indirectamente en los ríos sin previo tratamiento para la respectiva eliminación de compuestos peligrosos, capaces de desarrollar reacciones letales en aquellos organismos vivos que tengan algún tipo de contacto con este recurso natural contaminado [44].

De acuerdo al problema previamente expuesto, se requiere la aplicación de varios métodos que colaboren con la descontaminación de los efluentes, haciendo posible su uso en las actividades típicas de los conglomerados humanos

El proceso de foto-Fenton es una vía ecológicamente prometedora para la degradación de varios contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales industriales [24]. La reacción de foto-Fenton es la que se produce al catalizar el Peróxido de Hidrógeno con metales de transición como Hierro en presencia de la radiación UV [33], dando como resultado la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), los cuales son altamente oxidantes, permitiendo la degradación del Azul de metileno.

Este trabajo de investigación se enfoca en determinar la eficiencia de remoción de la materia orgánica y decoloración de aguas residuales provenientes de un laboratorio de análisis químico y una industria textil al aplicar un tratamiento específico de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's), llamado foto-Fenton. Se realizaron varias pruebas experimentales con la finalidad de provocar la decoloración y la degradación de materia orgánica en los dos efluentes industriales objeto de investigación [5 y 2].

Esta investigación utiliza el Peróxido de Hidrógeno como agente oxidante y el Hierro presente en el Sulfato de Hierro heptahidratado, como catalizador en presencia de radiación UV. Al encontrar las condiciones óptimas de operación para cada agua residual industrial se verifica que los parámetros fisicoquímicos del control de calidad del agua tratada se encuentren dentro de los límites máximos permisibles establecidos en el Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA) publicado en

marzo de 2003 [17], instrumento jurídico que forma parte de la normativa ambiental vigente, con la que cuenta la legislación ecuatoriana.

Analizando los resultados que se obtengan en las pruebas experimentales aplicando el proceso de foto-Fenton serán consideradas aquellas dosificaciones que proporcionen la mayor eficiencia de remoción de carga orgánica total expresada como contenido de COT para los dos tipos de efluentes investigados. Las dosis óptimas se aplican a escala piloto y se procede a caracterizar las aguas residuales tratadas considerando los parámetros fisicoquímicos COT, SST, DBO₅ y DQO.

Además se realiza la valoración económica de los procesos aplicados a fin de determinar si habiendo viabilidad técnica, hay también viabilidad económica para los procesos de tratamientos estudiados.

CAPITULO 1

1. GENERALIDADES

1.1 Antecedentes

La contaminación del agua puede ser definida como la introducción de sustancias tóxicas en los recursos hídricos debido a acciones antrópicas que pueden causar peligros letales a los organismos vivos que lo ingieren directa o indirectamente, y evidentemente daños a los recursos y sistema ecológicos asociados.

En la actualidad las industrias textiles, los laboratorios químicos, entre otros, buscan continuamente mejorar la calidad de los vertidos con un alto grado de coloración y alta carga de contaminantes orgánicos e inorgánicos que son descargados en alcantarillas en la mayoría de los casos o directamente en canales hídricos naturales, lo que a su vez ha ocasionado una creciente preocupación a los propietarios de estas industrias ya

que conlleva a que los parámetros físico-químicos no se encuentren dentro de los límites de descarga de sus efluentes, tal como indica la legislación ambiental vigente, de tal manera que generan una contaminación severa a los cuerpos de agua.

De ahí entonces la importancia de la aplicación de uno o la combinación de varios Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) a los dos tipos de efluentes con el objeto de retribuir al medio ambiente el agua utilizada, minimizando la contaminación como sea posible, esta acción se denomina Química Verde [4].

La Química Verde trata del alcance de un desarrollo sostenible en el marco de la Ingeniería Química a través de la ciencia y tecnología aplicadas. Cada metodología de un proceso químico depende del grado de contaminación del efluente que se desea tratar, analizando la complejidad del proceso, recursos económicos y reducción del COT.

El Libro VI del Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), publicado en marzo de 2003, Título VII, Anexo 1 "Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua", describe los límites máximos permisibles de los parámetros físicoquímicos para descargas de aguas residuales en cuerpos de agua dulce y alcantarillado

público. Por tal motivo los efluentes deben someterse a un tratamiento eficiente, eficaz y que represente menor costo en su aplicación.

Considerando las necesidades de los dos efluentes industriales esta investigación está dirigida a verificar si los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's), son tratamientos físico-químicos no convencionales que tienen como objetivo la remoción de compuestos orgánicos que son resistentes a tratamientos convencionales químicos o biológicos. El proceso de foto-Fenton provoca la formación de radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) que son altamente oxidantes que degradan la materia orgánica, provocando la mineralización de la misma mediante la formación de sales inorgánicas, agua y dióxido de carbono.

El proceso de foto-Fenton apunta a la degradación eficaz de la carga orgánica, logrando reducir los niveles de COT, DQO y DBO_5 con la finalidad de mejorar la calidad del agua tratada.

1.2 Justificación Técnica

La presencia de contaminantes orgánicos en efluentes municipales e industriales analizadas por laboratorios de análisis

químicos, ha sido un problema de creciente preocupación y se considera una amenaza social debido a que al no tratarse debidamente dichas aguas contaminadas, tendrían como destino las alcantarillas cercanas al lugar. Este problema tiene relación en otros sectores del País como en el cantón Pelileo de la Provincia de Tungurahua-Ecuador, donde la industria textil ha presentado notables problemas medioambientales vinculados principalmente al uso y gestión del agua con presencia de Azul de metileno, el cuál podría afectar letalmente a los suelos y canales hídricos cercanos al sector [44].

Se debe tomar en cuenta como un impacto ambiental, puesto que la descarga final de las aguas de alcantarilla son los ríos o esteros provocando así la muerte de seres vivos e impidiendo su uso para riego, ganadería y hasta para generación eléctrica[47].

1.3 Planteamiento del problema

Según la información proveniente del cantón Pelileo de la Provincia de Tungurahua - Ecuador, expuesta brevemente en el apartado 1.2, se estima que la industria textil abarca aproximadamente el 60% de las actividades productivas de

dicho cantón. Los principales componentes peligrosos del efluente de la industria textil son las impurezas que están presentes en las fibras naturales y compuestos químicos que son añadidos en los procesos empleados para el tratamiento de fibras, hebras y tejidos. Esta industria utiliza una variedad de tintes como el azul de metileno, entre otros compuestos químicos, así como los ácidos, bases, sales, agentes humedecedores, etc. Varios de estos productos obtenidos durante la producción de la industria textil son desechados en el río más cercano [11].

El Municipio de Pelileo informa [44], que se tomó una muestra de agua y al realizar los análisis físico-químicos y microbiológicos de una muestra procedente del río Patate, se presencié una coloración azulada, ya que fácilmente tiñe la mano de quien tenga contacto con esta muestra de agua. Además se informa que el Hospital de Pelileo ha recibido 60% de pacientes con problemas gástricos y parásitos, un 30% con problemas cutáneos en la piel (hongos, dermatitis) y un 10% de otras dolencias, debido al uso de este recurso hídrico ya sea para agricultura o medio recreativo.

Por otro lado, nadie está exento de esta problemática, ya que en años recientes la presencia de dichos contaminantes orgánicos

en efluentes municipales e industriales analizados por laboratorios químicos, ha sido un problema de creciente preocupación y se considera una amenaza social debido a que al no tratarse correctamente dichas aguas contaminadas, tendrían como destino las alcantarillas cercanas a la industria y podría afectar letalmente a las viviendas cercanas al sector.

Actualmente existen 54 laboratorios reconocidos por el SAE (Sistema de Acreditación Ecuatoriano) en Aguas y Suelo [26], laboratorios dedicados a la realización de análisis físico químico, como parte de sus actividades y producen moderadas cantidades de desechos líquidos que en algunos casos pueden ser altamente tóxicos. El análisis de un parámetro como el contenido de Tensoactivos en aguas, que se realiza en los laboratorios, genera residuos que en su mayoría son previamente almacenados hasta conseguir la cantidad suficiente para que estos desechos sean enviados posteriormente a gestores ambientales, dado que no cuentan con suficiente espacio para aplicar los tratamientos más comunes.

Un laboratorio ya sea de docencia o de investigación puede descargar cerca de 20 litros por mes de desechos líquidos sin tratar propios del análisis de Tensoactivos, cantidad que puede

variar de acuerdo a la demanda del análisis. Este efluente tendría una coloración por encima del límite permisible para la descarga a un alcantarillado público. Por otro lado, la medición de Tensoactivos es un parámetro controlado por la normativa ecuatoriana, el Libro VI del Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), Título VII, Anexo 1 “Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua” [17], por lo cual es necesario determinar un tratamiento in-situ que pueda ser implementado en los laboratorios no solo de análisis químico, sino hasta en plantas industriales, donde se realizan pruebas de colorantes y tintes especiales que pueden tener en su composición azul de metileno.

Con este fin se trató de utilizar diferentes efluentes que fueron recogidos por la proponente del proyecto de investigación, a fin de realizar sobre estos efluentes pruebas de degradación del azul de metileno y por ende reducir los niveles de carga orgánica en el agua tratada.

1.4 Hipótesis.

La dosis de los reactivos de Fenton en presencia de radiación UV que proporcione mayor porcentaje de remoción del COT, será capaz de disminuir la concentración de la DQO en mg/l y degradar el azul de metileno presente en el efluente proveniente de un laboratorio químico o de una industria textil.

1.5 Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Evaluar a escala piloto la efectividad del proceso de foto-Fenton en la degradación de azul de metileno presente en los efluentes generados por un laboratorio de análisis químico de la ciudad de Guayaquil y de una industria textil de la ciudad de Pelileo en la Provincia de Tungurahua.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar el efluente de un laboratorio de análisis químico de la ciudad de Guayaquil y de una planta de producción de textiles en la ciudad de Pelileo.

- Realizar pruebas de tratamiento mediante Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) a los efluentes de un laboratorio de análisis químico y a los de una planta textil y determinar los costos que conlleva la aplicación del proceso de foto-Fenton.
- Determinar las condiciones óptimas del reactor piloto para el tratamiento de foto-Fenton.
- Analizar la calidad del agua tratada por el proceso de foto-Fenton aplicado a los efluentes objeto de investigación.
- Comparar de forma estadística los resultados obtenidos mediante herramientas de Microsoft Excel, ANOVA.

1.6 Estructura de la Tesis

Esta tesis será desarrollada en 5 capítulos los cuales son:

Capítulo 1: Generalidades

Se revisa en términos generales la problemática de la empresa, la hipótesis del problema que se ha generado y los objetivos tanto generales como específicos que se espera obtener después de la degradación del azul de metileno por el proceso

de foto-Fenton, contribuyendo a mejorar la calidad de los efluentes tratados.

Capítulo 2: Marco teórico

En este capítulo se muestra conceptos básicos de los PAO's que serán necesarios para la comprensión del desarrollo de la tesis, abarcando una descripción concisa del origen de los efluentes investigados y exponiendo el marco teórico de las herramientas de tratamiento que se utilizarán.

Capítulo 3: Metodología

En el capítulo 3 presenta las definiciones analíticas de cada parámetro que ayudan a establecer la calidad del agua previa a la aplicación del proceso de foto-Fenton. Además se especifica las dosis que se empleará de cada reactivo de Fenton y la energía UV necesaria para cada aplicación a fin de disminuir las concentraciones de los diferentes parámetros, con la finalidad de cumplir con las leyes, ordenanzas y regulaciones ambientales nacionales y locales que tratan sobre el manejo del recurso agua vigente en el Ecuador.

Capítulo 4: Resultados y Costos

En el capítulo 4 se presentan los resultados que se obtuvo aplicando el proceso de foto-Fenton, describiendo gráficamente como la variación de dosis disminuye y/o aumenta el COT del efluente a tratar. Además se presentan tablas de resultados finales para cada efluente comparando con el límite máximo permisible de cada parámetro de control como lo exige el Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), publicado en marzo de 2003.

Por otro lado, se realiza una evaluación de los costos de tratamiento mediante procesos de foto-Fenton, comparándolos con el manejo del efluente de tratamientos convencionales de tratamientos o enviándolos a gestores ambientales.

Capítulo 5: Conclusiones y Recomendaciones

En el capítulo 5 se definen conclusiones sobre los resultados obtenidos al aplicar el proceso de foto-Fenton en los efluentes objeto de investigación y los costos que conlleva la aplicación de los tratamientos más eficientes para los dos tipos de efluentes en estudio y se verifica el cumplimiento de los objetivos.

Finalmente se emiten recomendaciones para tratamientos físico-químicos y/o biológicos convencionales, dependiendo del índice de biodegradabilidad de los efluentes, aplicando a estos como pretratamiento, seguido de la aplicación del proceso de foto-Fenton.

CAPITULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Visión general del efluente de la industria textil y un laboratorio químico.

2.1.1. La industria Textil.

Esta investigación emplea efluentes provenientes de una industria textil ubicada en el cantón de San Pedro de Pelileo, en la Provincia de Tungurahua, a 20 km de la ciudad de Ambato llamada LASANTEX. Se estima que la industria textil abarca aproximadamente el 60% de las actividades productivas de dicho cantón; además se debe mencionar que sus productos tienen gran demanda local, nacional e internacional. La industria del jean ha convertido a Pelileo en la ciudad azul, cuya actividad principal es el teñido de fibras

sintéticas, donde casi el 80% del colorante, azul de metileno queda adsorbido en las fibras en el proceso de lavado o teñido. Actividades como las operaciones de teñido y lavado en la planta textilera ocasionan que el agua residual tenga la presencia de almidones, dextrinas, gomas, glucosa, ceras, pectinas, alcoholes, ácidos grasos, ácido acético, jabones, detergentes, hidróxido de sodio, carbonatos, sulfuros, cloruros, colorantes y pigmentos. En Pelileo existen alrededor de 50 sitios de confección artesanal que generan individualmente una descarga promedio de aguas de lavado de 30 m³/día con alta carga de sólidos en suspensión y carga orgánica derivada de compuestos como los indicados anteriormente.

Los efluentes que se descargan de las industrias textiles tienen concentraciones diferentes de compuestos orgánicos biodegradables y no biodegradables. Estudios anteriores [46 y 48], muestran que existen entre 800 y 1000 mg/l de compuestos orgánicos que se mantienen en el efluente no habiendo sido fijados en las telas, tejidos, hilos, entre otros.

2.1.2. Laboratorio Químico

Laboratorios PSI (Productos y Servicios Industriales C. Ltda.) es una empresa ubicada en la ciudad de Guayaquil. Este laboratorio de análisis químico es uno de los más completos del país.

PSI C. Ltda. se enfoca en satisfacer las necesidades de sus clientes trabajando a favor del cuidado del medio ambiente y su mínima afectación. A fin de asegurar el cumplimiento de los límites máximos permisibles establecidos en el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), publicado en marzo de 2003, se realizan estudios y análisis ambientales a los diferentes sectores productivos del país con el objetivo de que la naturaleza tenga derecho a la reparación de los desequilibrios producidos por la contaminación de las aguas, de los ecosistemas acuáticos y de la biósfera, mediante su adecuado tratamiento y mitigación de sus consecuencias nocivas, de modo que se regeneren sus ciclos vitales, se recuperen sus funciones y procesos evolutivos [35].

El laboratorio de análisis químico ambiental abarca una vasta cantidad de parámetros físico-químicos para aguas potables,

aguas residuales, suelos (agrícolas y contaminados) que son indicadores de la calidad ambiental, higiene y salud ocupacional.

En la tabla 2.1 se muestran los diferentes análisis físico-químicos que ofrece el laboratorio ambiental de donde proviene uno de los efluentes en estudio.

Tabla 2.1.- Parámetros del Laboratorio de análisis químico.

PARÁMETROS	
Demanda Química de Oxígeno	<u>Tensoactivos</u>
Demanda Bioquímica de Oxígeno	Sólidos Suspendidos Totales
Dureza Total	Sólidos Disueltos Totales
Dureza Cálcica	Sólidos Totales
Dureza Magnésica	Nitrógenos
Alcalinidad	Fósforos
Cloruros	Aceites y Grasas
Sulfatos	Metales
Color	Turbidez
Entre otras caracterizaciones que sean requeridas por el cliente a sus efluentes y otros tipos de muestras.	

Fuente: Productos y Servicios Industriales. LAB/PSI.

2.1.2.1 Efluente del análisis de Tensoactivos.

El ensayo de Tensoactivos forma parte de los servicios que brinda el laboratorio químico ambiental mencionado y es uno de los parámetros solicitados con frecuencia por empresas que hacen uso de elevadas cantidades de detergentes, jabones, emulsionantes y solubilizantes. Altas concentraciones de Tensoactivos están relacionadas a una elevada Demanda Química de Oxígeno, de ahí la importancia de su medición. Un efluente con elevada cantidad de Tensoactivos genera un impacto ambiental negativo considerando que existen surfactantes que son persistentes bajo condiciones anaeróbicas y no se eliminan fácilmente en el medio acuático [52]. Es por esto que se ha establecido un límite máximo permisible de Tensoactivos para la descarga de agua residual industrial al alcantarillado público en 2 mg/l expresado como sustancias activas al azul de metileno (TULSMA, Anexo 1).

El efluente proveniente del análisis de Tensoactivos contiene el colorante azul de metileno, trazas de benceno y Tensoactivos que lo convierten en tóxico para el ambiente, por ende imposibilitan su descarga directa al alcantarillado público. Dicho esto, se establece la necesidad de un

tratamiento físico-químico con la finalidad de reducir la carga contaminante previa al vertido de estas aguas.

Esta investigación tiene como objetivo determinar la eficiencia de un tratamiento *in-situ* que presente mayor porcentaje de remoción de carga orgánica de los efluentes en estudio al aplicar Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) específicamente el proceso de foto-Fenton.

2.2 Alternativa de tratamientos para aguas residuales

En diversos estudios, se han aplicado procesos convencionales para el tratamiento de agua contaminada con tintas azoicas como el rojo ácido y el azul de metileno. La coagulación y floculación utilizando reactivos como el sulfato de aluminio, cloruro férrico y sulfato de manganeso dan satisfactorios niveles de remoción de color [49]. La desventaja de los procesos de coagulación-floculación es la formación de altas cantidades de lodos, en cuya composición en la mayoría de los casos se presentan altas concentraciones de aluminio, por lo cual un tratamiento de lodos previo a su disposición final eleva el costo del tratamiento [56]. Uno de los métodos de eliminación de azul de metileno es la adsorción. Como se indica en el estudio realizado por Ghosh *et. al* (2002) [51], la adsorción del azul de

metileno en caolín es relativamente buena, pudiendo ser mejorada con la adición de hidróxido de sodio. Sin embargo, este tipo de soluciones, si bien son excelentes en la remoción del colorante, transfieren el contaminante a la fase sólida (lecho).

Los procesos biológicos son otra alternativa considerada en diversos estudios para la eliminación de colorantes, siendo la principal ventaja la total degradación del contaminante por medio de bacterias [57]. Esta opción es aplicable para efluentes biodegradables, es decir, que poseen un ratio DBO_5/DQO (también denominado índice de biodegradabilidad mayor o igual a 0,4 [20]).

2.3 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's).

Debido a las desventajas de los procesos convencionales para el tratamiento de los efluentes industriales, a lo largo del tiempo se han desarrollado los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's). Estas técnicas se fundamentan en procesos físico-químicos capaces de producir cambios notables en la estructura química de los contaminantes y tienen como principal objetivo generar radicales hidroxilos altamente oxidantes que intervienen en la degradación de materia orgánica

(transformación de las moléculas orgánicas de cadena larga a cadena corta) y su mineralización mediante la formación de sales inorgánicas, agua y dióxido de carbono [21 y 25]. Se ha demostrado la elevada eficiencia de estos procesos incluso en la mineralización de compuestos orgánicos recalcitrantes que son resistentes a tratamientos convencionales químicos o biológicos[8]. Por esta razón, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) han sido considerados como alternativas eficaces en la depuración de suelos y aguas contaminadas.

El radical hidroxilo puede ser generado por medios físico-químicos o por varias formas de energía como la luz solar. Posee una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica [3].

En la tabla 2.3 se presentan algunos de los potenciales normales de reducción en medio ácido de los principales oxidantes químicos a 25°C [54].

Tabla 2.3. Potencial REDOX de algunos agentes oxidantes en medio ácido.

Especie	E° (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Radical Perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68

Se observa que el potencial de reducción del radical hidroxilo es uno de los más altos en la naturaleza únicamente superado por el Flúor, de ahí la importancia de su generación en los Procesos Avanzados. Los PAO's se clasifican en dos grandes grupos: procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, de acuerdo al método para la generación de los radicales hidroxilos. En la tabla 2.4 se muestra la subdivisión de estas dos categorías [54].

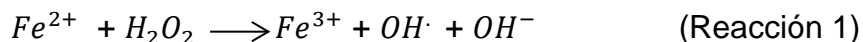
Tabla 2.4. Clasificación de los PAO's.

Procesos no fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis en el ultravioleta de vacío (UVV)
Ozonización con peróxido (O_3/H_2O_2)	UV/ peróxido de hidrógeno
Procesos de Fenton ($Fe(II)/H_2O_2$)	Procesos UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Procesos de foto-Fenton ($Fe(II)/H_2O_2/UV$)
Oxidación sub y supercrítica	Fotocatálisis
Plasma no térmico	
Ultrasonido	

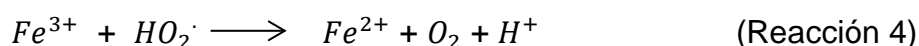
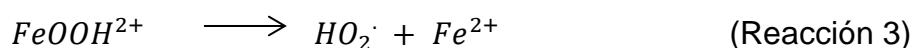
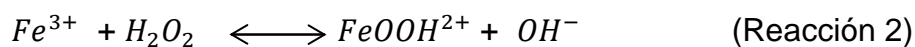
2.3.1. Procesos de Fenton y foto-Fenton.

2.3.1.1. Proceso de Fenton.

El proceso de Fenton forma parte de los Procesos Avanzados de Oxidación no fotoquímicos. La formación de radicales hidroxilo tiene lugar al combinar una sal de hierro $Fe(II)$ y peróxido de hidrógeno, lo cual se conoce como Reacción de Fenton (Reacción 1).

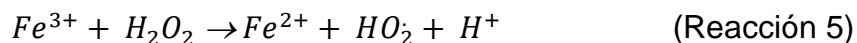


La reacción de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno es exotérmica, muy rápida y espontánea con una constante de velocidad $k = 70 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. El ion Fe(III) generado en la reacción 1 es capaz de reducirse, reaccionando con peróxido de hidrógeno y formar nuevamente el ion Fe(II) así como más radicales hidroxilos. Esta reacción es lenta y endotérmica siendo esto el principal inconveniente en la regeneración del catalizador ($k = 0.001 - 0.01 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). En las reacciones 2-4 se puede observar la formación de compuestos intermedios como complejos ferrosos y el radical perhidroxilo. Además, es importante considerar que el peróxido de hidrógeno se debe encontrar en exceso respecto a la cantidad de hierro añadida, para sostener el carácter catalítico del mecanismo de reacción [37].



Existen reacciones intermedias no deseadas como las Reacciones 5-7 que se generan debido al exceso de peróxido

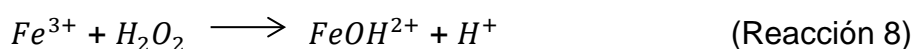
de hidrógeno o hierro en el sistema, consumiendo por una parte radicales hidroxilos de manera innecesaria.

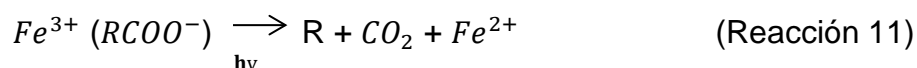
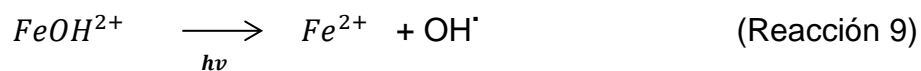


Los radicales $OH \cdot$ y $HO_2 \cdot$ son los encargados de degradar la materia orgánica presente los efluentes en estudio, los cuales experimentan una fuerte oxidación que conlleva a la eliminación del color característicos de los mismos.

2.3.1.2. Proceso de foto-Fenton.

El proceso de foto-Fenton es una técnica foto-química también incluida en los Procesos Avanzados de Oxidación. Este proceso se basa en la utilización de la radiación ultra violeta para transformar los complejos ferrosos que se encuentran disueltos en el agua a Fe(II). Esto incrementa la presencia del catalizador en la matriz de agua y acelera la degradación de los contaminantes (Reacciones 8 y 9).





Estas reacciones son más rápidas que las reacciones 2-4; la radiación ultravioleta requerida puede tener longitudes de onda hasta de 410 nm, es decir que la luz solar puede ser aprovechada en este tipo de proceso [32].

Por otro lado, la radiación UV sobre el Fe(III) y el peróxido de hidrógeno genera compuestos intermedios de hierro con alto estado de oxidación, que inmediatamente atacan a la materia orgánica presente al efluente en tratamiento, de esta forma mejoran la eficiencia de degradación del proceso en general.

2.3.2. Variables que intervienen en el proceso.

Los parámetros que deben considerarse durante la ejecución de los Procesos Avanzados de Oxidación se detallan a continuación.

2.3.2.1. pH.

Los procesos de Fenton y foto-Fenton dependen del pH. La velocidad de las reacciones que intervienen en este proceso tiende a ser eficaces a pH 3, donde el Fe(III) existe en solución. Se debe tomar en cuenta que a pH elevados la velocidad disminuye debido a la precipitación de hierro en forma de $Fe(OH)_3$.

Es importante acotar que a pH bajo, es decir pH menor a 2.0, la presencia del Fe(II) origina la formación de $Fe(OOH)_{2+}$ y este compuesto reacciona lentamente con el peróxido de hidrógeno causando interferencias en la generación de radicales hidroxilo [54].

2.3.2.2. Relación Fe (II)/ H₂O₂

La relación del Fe(II) con peróxido de hidrógeno influye en cada etapa de la reacción, es decir, la dosis de peróxido de hidrógeno interviene sobre la eficacia del proceso de foto-Fenton en comparación a la dosis de hierro que afecta directamente a la cinética de la reacción [4].

El incremento de la dosis de hierro suele incrementar la eficiencia de la reacción, sin embargo, un exceso tiende a disminuir la eficacia del proceso y esto se debe al origen de las reacciones secundarias que fueron mencionadas anteriormente. Además se debe considerar que el incremento de dosis del peróxido de hidrógeno origina la degradación del mismo debido a la formación de los radicales perhidroxilos ($HO_2\cdot$), el cual también forma parte de las reacciones no deseadas durante el proceso. De allí la importancia de encontrar la relación óptima entre los dos reactivos de Fenton, de tal manera que no afecte la eficiencia de la reacción.

2.3.3. Ventajas e inconvenientes del proceso de foto-Fenton.

Como se mencionó en el apartado 2.3, el proceso de foto-Fenton es considerada una de las técnicas más eficaces en la degradación de la materia orgánica de efluentes contaminados incluso por contaminantes recalcitrantes. Sin embargo, existen también inconvenientes que se presentan al momento de aplicar este proceso como los que se muestran en la tabla 2.5 [55].

Tabla 2.5. Ventajas e inconvenientes del proceso de foto-Fenton.

VENTAJAS	INCONVENIENTES
H_2O_2 es manipulable y no es carcinógeno.	H_2O_2 Tiene un alto valor económico y es el causante principal del costo final del proceso.
Fe (II) se encuentra en exceso en la tierra y no es perjudicial.	Al culminar el proceso de foto-Fenton, es necesario el paso de neutralización con la finalidad de separar el hierro, formando un lodo, el cual se ha de tratar adecuadamente.
Con respecto a la transferencia de masa no hay restricción debido a ser método homogéneo.	El alto costo del proceso de foto-Fenton, se debe al uso de lámparas UV y demanda un estricto control y registro del pH.
El único proceso que puede ejecutarse a radiación solar, siendo una fuente renovable y económica es el proceso	La radiación solar varía según el lugar donde se ejecute el proceso puede ser afectado en el tiempo de

de Foto-Fenton.	reacción para conseguir la dosis óptima para la degradación del efluente.
-----------------	---

CAPITULO 3

3. METODOLOGÍA

3.1 Metodología de caracterización de las aguas residuales.

Con el objetivo de proteger la calidad del agua para salvaguardar y preservar la integridad de las personas, del ecosistema, sus interrelaciones y del ambiente fue creado el Reglamento de la Ley de Gestión Ambiental. En la tabla 3.1, se muestran los límites máximos permisibles del Texto Unificado de la Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), publicado en marzo de 2003, ver Anexo 1 “Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua”.

Tabla 3.1. Límites de descarga al alcantarillado público y cuerpos de agua.

<i>Parámetros</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Unidad</i>	Límite máximo permisible	
			Descarga al sistema del alcantarillado público.	Descarga a un cuerpo de agua.
<i>Caudal Máximo</i>		L/min	1.5 veces el caudal promedio horario del sistema de alcantarillado.	
<i>Color Real</i>	Co	Pt/Co		*Inapreciable en dilución 1/20
<i>Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días).</i>	<i>DBO₅</i>	mg/L	250	100
<i>Demanda Química de Oxígeno.</i>	DQO	mg/L	500	200
<i>Potencial de Hidrógeno.</i>	pH	U de pH	5-9	5-9
<i>Sólidos Suspendidos Totales.</i>	SST	mg/L	220	100

Fuente: Libro VI del Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente del Ecuador (TULSMA). Marzo de 2003.

En la tabla 3.2 se muestra la técnica analítica para cada parámetro físico-químico que fue considerado útil para determinar la caracterización del agua residual, siguiendo los métodos analíticos [6].

Tabla 3.2. Parámetros empleados para la caracterización de las aguas residuales.

Parámetro	Método de referencia	Técnica analítica
<i>Demanda Química de Oxígeno (DQO)</i>	SM 5220 C	Método colorimétrico con digestión a 150°C
<i>Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)</i>	SM 5210 B	Método respirométrico
<i>Carbón Orgánico Total (COT)</i>	SM 5310 B	Método de combustión a 680°C
<i>Color</i>	SM 2120 B	Método espectrofotométrico
<i>Sólidos Suspendidos Totales (SST)</i>	SM 2540 D	Método gravimétrico a 103-105°C
<i>PH</i>	SM 4500 H+B	Método electrométrico

De acuerdo a los parámetros mostrados en la tabla 3.2, se procede a realizar una breve descripción por cada parámetro aplicado para dicha caracterización.

3.1.1. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno se refiere a la cantidad de oxígeno presente en el agua tratada expresada en mg/l, consumido en la oxidación química de las sustancias reductoras. El análisis de la DQO se realizó siguiendo el método SM 5220 C [6], por medición espectrofotométrica. Se utilizaron tubos de digestión HACH para DQO de acuerdo al rango apropiado como se indica en la tabla 3.1 de este documento. Los viales HACH contienen permanganato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), sulfato de mercurio (II) ($HgSO_4$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4 85%), de acuerdo a lo requerido por el método estándar. En la tabla 3.3, se muestra el rango de concentración de la DQO que contenga la muestra de agua a tratar [9].

Tabla 3. 3. Rango de concentraciones en mg/l para DQO.

Rango de concentración de las muestras (mg/l)	Tipos de tubos HACH de reactivos de digestión de DQO
0 A 150	Rango Bajo
0 A 1500	Rango Alto
0 A 15000	Rango más Alto

El procedimiento consiste en tomar 2 ml de la muestra e introducirla dentro de un vial HACH, cerrándolo herméticamente. Se procede a limpiar la parte exterior con el papel apropiado y se agita vigorosamente para mezclar el contenido. En el caso de ser una muestra que contenga una alta DQO de acuerdo a la tabla 3.1, se deberá hacer una dilución de acuerdo a la necesidad de la muestra. Luego, el vial HACH es colocado en un digestor como el que se muestra en la Figura 3.1 a una temperatura de 150°C por 2 horas [6].



FIGURA 3.1. Digestor HACH 45600.

Elaborado por: Suárez G.

Terminado el tiempo de digestión, se deberá apagar el reactor y esperar cerca de 20 minutos aproximadamente para que se enfríe el vial HACH. Finalmente, se lee la absorbancia de la muestra a 620 nm en un espectrofotómetro y se utiliza el calculador para la DQO. Este calculador se realizó por medio de una curva de calibración que relaciona la absorbancia con la DQO que se expresa en mg/l.

3.1.2. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5)

El ensayo de la DBO_5 es utilizado para la determinación de la cantidad de oxígeno presente expresada en mg/l para la degradación de la materia orgánica biodegradable de las

muestras de aguas que se desea tratar. Su aplicación permite calcular los efectos de las descargas de los efluentes domésticos e industriales sobre la calidad de las aguas de los cuerpos receptores [16]. El valor de la DBO_5 representa en promedio un 65% a 70% del total de la materia orgánica oxidable. De acuerdo a la técnica analítica utilizada, la SM5210B, el análisis requiere cuidado especial en su realización, así como conocer las características de gran importancia que deben cumplirse, con la finalidad de obtener valores confiables. Las condiciones estándar del ensayo incluyen incubación en la oscuridad a $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ por un tiempo de 5 días [7]. Se toma dicha temperatura por ser un valor medio representativo de temperaturas que se da en los cuerpos de agua que circulan a baja velocidad en climas suaves y puede ser sostenida fácilmente en una incubadora [1]. Esto asegura la oxidación biológica de la materia orgánica biodegradable disuelta en el agua.

El análisis de la Demanda Bioquímica de Oxígeno se realiza en botellas tipo Winkler de 300 ml de capacidad y se usan alícuotas de la muestra y luego se llena el volumen total con agua de dilución cuya preparación se realiza añadiendo soluciones de fosfato de potasio monobásico, fosfato de

potasio dibásico, fosfato dibásico de sodio heptahidratado, cloruro de amonio, cloruro de calcio, sulfato de magnesio heptahidratado, cloruro férrico hexahidratado y solución tampón de fosfato en proporción 1:1000 en agua destilada tipo 1 [45]. Adicionalmente, se requiere de una solución que contiene una semilla inoculadora llamada Polyseed™. La preparación consiste en disolver una cápsula Polyseed™ en 500 ml de agua de dilución, se deberá agitar por 1 hora con un agitador magnético en un recipiente ámbar, el mismo que deberá estar tapado, es importante acotar que la agitación deberá ser de forma lenta, y dejando reposar por 15 minutos previo uso para que sedimente y tomar el sobrenadante. Finalmente, se requieren soluciones de ácido clorhídrico 1N e hidróxido de sodio 1N para la neutralización de las muestras [13].

El pH de la muestra de agua se debe encontrar en un rango entre 6 a 8, en caso que no se encuentre el pH dentro de este rango, se deberá utilizar H_2SO_4 0.1N o NaOH 0.1N, de acuerdo a la necesidad para cada muestra [38]. Luego se coloca 5 ml de la muestra en una botella tipo Winkler y se llena completamente con agua de dilución. Finalmente, se mide el oxígeno disuelto inicial, se procede a tapar herméticamente,

evitando alguna entrada de luz y se ingresa a una incubadora AMBI HI-LO EI/16-00) a $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante 5 días luego de los cuales se toma lectura del oxígeno disuelto final (Figura 3.3). Estos valores iniciales y finales junto con el volumen de la muestra determinan la DBO_5 que se expresa en mg/l [6].



FIGURA 3.2. Medidor de Oxígeno Disuelto.

Elaborado por: Suárez G.



FIGURA 3.3. Incubadora a 20°C para el análisis de DBO₅

Elaborado por: Suárez G.

3.1.3. Analizador del Carbón Orgánico Total (COT).

La medida de la cantidad de materia orgánica se puede establecer del Carbón Orgánico Total (COT), o bien indirectamente a partir de la capacidad reductora del carbono existente en la muestra mediante la determinación de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Pero es importante recalcar que el COT es una medida veloz, cuidadosa y directa del contenido orgánico total, ya que no depende del estado de oxidación inicial de la materia, ni mide otros enlaces orgánicos con nitrógeno e

hidrógeno, o inorgánicos que pueden contribuir en la demanda de oxígeno medida.



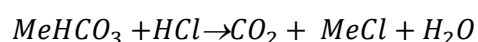
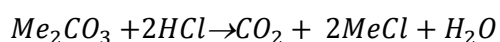
FIGURA 3.4. Equipo SHIMADZU TOC-V_{CSN}

Elaborado por: Suárez G.

Los valores del COT contribuyen distintas sustancias, desde compuestos de origen natural resultantes de la actividad de los vegetales y animales (aminas, ácidos húmicos, fúlvicos, urea, entre otros.) hasta compuestos sintéticos presentes como resultado de la actividad humana (detergentes, pesticidas, fertilizantes, etc.) por lo tanto la cantidad de materia orgánica a menudo se relaciona con el uso que se le ha dado durante alguna de estas actividades.

El método para determinar el COT se basa en una oxidación catalítica a 680°C, el primer producto de la combustión se

genera agua que se vaporiza, la cual es eliminada mediante la condensación. El segundo producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que es oxidado a CO_2 . Este dióxido de carbono es transportado a través de una corriente de aire y a su vez es medido por un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR). Y así se calcula el TC. El carbono inorgánico (IC *por sus siglas en inglés*), que completa básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-), los cuales se obtienen mediante la acidificación de la muestra con ácido clorhídrico (HCl), de tal manera se forma CO_2 y se analiza por el NDIR. A su vez el COT se puede calcular por diferencia de (TC – IC) [18]. Durante la formación del Carbono Inorgánico ocurren las siguientes reacciones químicas.



El tiempo aproximado de duración del análisis de carbono total es de 4 a 5 minutos, mientras que el análisis de Carbono Inorgánico requería hasta 3 minutos. Todo este procedimiento es automático y ocurre dentro del equipo [19].

Las muestras que se desean analizar son preparadas previamente, de tal manera que se filtran con jeringas y filtros de celulosa de porosidad de 0.45 μm . Es importante mencionar que el equipo requiere al menos 8000 μl de muestra para la medición del carbono total, mientras que para el carbono inorgánico solo se requiere un máximo de 3000 μl . Las mediciones de COT se realizaron a la muestra original y a las tomadas en diferentes tiempos de reacción, con el fin de determinar el avance en la degradación de los compuestos orgánicos durante la reacción de oxidación.

3.1.4. Sólidos Suspendidos Totales (SST).

Este ensayo determina la concentración de Sólidos Suspendidos Totales presentes en aguas naturales y/o residuales. Este procedimiento se mide siguiendo la técnica SM 2540 D. Esta técnica básicamente consiste en el incremento de peso que experimenta un filtro de fibra de vidrio (preparado de acuerdo a la norma) al pasar un volumen determinado de la muestra de agua previamente pesado, luego de esto se procedió al secado a peso constante en una estufa a un intervalo de 103-105 $^{\circ}\text{C}$ por un tiempo de 60 minutos, pasado

este tiempo se procede a retirar el filtro de la estufa y se coloca en un desecador por al menos media hora, finalmente el filtro es pesado. El aumento de peso del filtro representa los sólidos suspendidos totales en el volumen de muestra usado y se expresa en mg/L [43].



FIGURA 3.5. Filtración al vacío del efluente.

Fuente: Suárez G.

3.1.5. Color.

El objetivo de este parámetro es determinar el color verdadero en aguas superficiales, subterráneas, residuales domésticas e industriales que puede tener la presencia de iones metálicos naturales, tales como hierro y manganeso. El método utilizado es el SM 2120 B y se empieza definiendo las condiciones

iniciales de la muestra, ya que si la muestra fue refrigerada, se debe proceder a permitir la estabilización de ésta a temperatura ambiente [30]. El pH de la muestra debe estar entre 4 y 10, preferiblemente las mediciones se realizan a pH 7. El parámetro se mide en unidades Pt/Co empleando un espectrofotómetro marca HACH modelo DR 3900 para uso a 455 nm como longitud de onda. El procedimiento se describe a continuación.

En una celda fotométrica se coloca agua destilada tipo 1 que se utilizará como blanco para este ensayo. La muestra de agua tratada se filtra por medio de filtros de celulosa de 0,45 μm y un kitasato de 500 ml con la finalidad de eliminar los sólidos en suspensión y esta muestra filtrada es utilizada para realizar la dilución 1:20 para evitar pasar el límite de detección del equipo y colocarla en la celda antes mencionada. En el equipo DR3900 HACH se debe establecer la longitud de onda en 455 nm para la medición de la transmisión de luz. Luego se procede a la lectura de la muestra en unidades de Pt-Co [6].



FIGURA 3.6. Espectrofotómetro HACH DR 3900.

Elaborado por: Suárez G.

3.2 Técnica Experimental

3.2.1. Preparación de las muestras.

El análisis de Tensoactivos genera un efluente de dos fases: orgánica e inorgánica. La fase orgánica (superior) contiene mayoritariamente benceno y los pares iónicos formados entre el surfactante aniónico y el colorante catiónico. Por otro lado, la fase inorgánica (inferior) contiene la muestra de agua residual en análisis junto con el colorante aniónico que no formó pares iónicos con los surfactantes aniónicos (Figura 3.7). Para efectos de este estudio, se consideró únicamente la fase inferior que contiene el agua residual industrial, azul de metileno, trazas de benceno y pares iónicos formados.

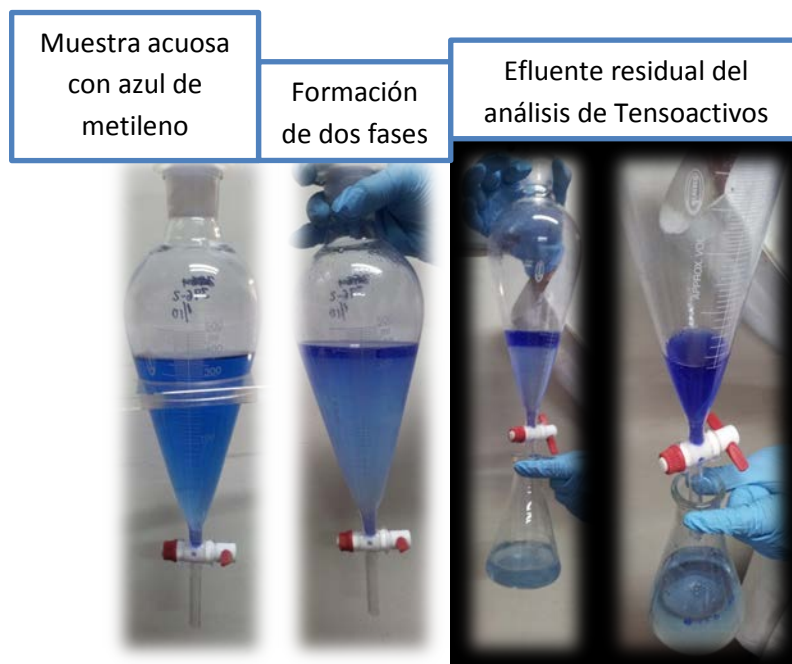


Figura 3.7. Muestra separada en dos fases durante el análisis de Tensoactivos.

Elaborado por: Suárez G.

Por otro lado, se seleccionó el efluente de la industria textil, el cual fue enviado en una caneca de 20 litros. Los dos tipos de efluentes, fueron caracterizados al instante de su recepción.

En la tabla 3.4 se muestran los parámetros físico-químicos con las unidades de medición respectivas, estos análisis fueron utilizados para la caracterización de los efluentes sin tratar [6].

Tabla 3.4. Parámetros de caracterización del efluente.

Parámetro	Unidades
pH	U de pH
DQO	mg/l
DBO₅	mg/l
COT	mg/l
SST	mg/l
Color	Pt-Co

Las técnicas que se debe utilizaron para cada parámetro físico-químico se muestran en el apartado 3.1.

3.2.2. Ensayos a escala de laboratorio.

Esta investigación apunta a la determinación de las condiciones óptimas de operación para la aplicación del proceso de foto-Fenton en aguas residuales industriales.. Estos análisis experimentales fueron realizados en el laboratorio de Microbiología del Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales de la ESPOL. Durante todo el estudio se desarrolló más de 30 pruebas variando las dosis de los reactivos de Fenton en presencia de radiación UV. Se tomó en cuenta la temperatura ambiente que se encontró entre 25-27°C durante todas las pruebas que se realizaron.

Las pruebas fueron realizadas con un volumen de 100 ml del efluente en estudio, utilizando un reactor con capacidad de 250ml para cada ensayo, la muestra deberá tener un pH de 3 como se indica en el apartado 2.3.2.1, en caso de no presentar el pH adecuado, se deberá realizar un ajuste de pH a todas las muestras a las que se les aplicará este proceso y variando las concentraciones de H_2O_2 y Fe (II).



Figura 3.8. Regulación de pH del efluente.

Elaborado por: Suárez G.

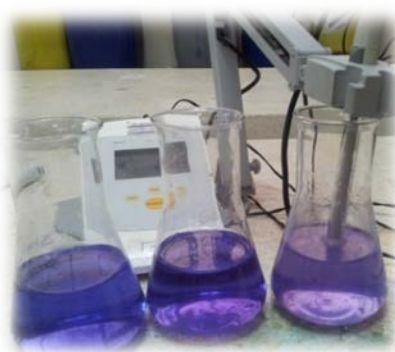


Figura 3.9. Ajuste de pH a 3.0

Elaborado por: Suárez G.

En las Figuras 3.8 y 3.9 se observa un cambio de coloración del efluente al regular el pH a 3. En la tabla 3.5 se muestran los reactivos que se deben aplicar para la regulación del pH según la necesidad del agua residual a tratar [10].

Tabla 3.5. Reactivos reguladores del pH.

Reactivo	Fórmula	Estado	Uso
Hidróxido de Sodio.	Na (OH)	Sólido	Neutralizar el efluente.
Ácido Sulfúrico.	H ₂ SO ₄	Líquido	Acidificar el efluente.

En la Figura 3.10, se muestra los reactivos de Fenton que fueron utilizados para la realización de este estudio.



Figura 3.10. Reactivos utilizados en el tratamiento de foto-Fenton.

Elaborado por: Suárez G.

Para estas prácticas se utilizaron cuatro lámparas con radiación UV con una longitud de onda (λ) de 254 nm y 16 watts de potencia cada una y un agitador magnético, para la agitación es recomendable que sea de forma lenta, evitando la ruptura de alguna molécula formada durante la reacción. Las lámparas con radiación UV fueron ubicadas dentro de una cámara cerrada con paredes cubiertas de papel de aluminio tal como se muestra en la Figura 3.11 con la finalidad de favorecer la radiación y esto se debe al reflejo provocado por el aluminio.

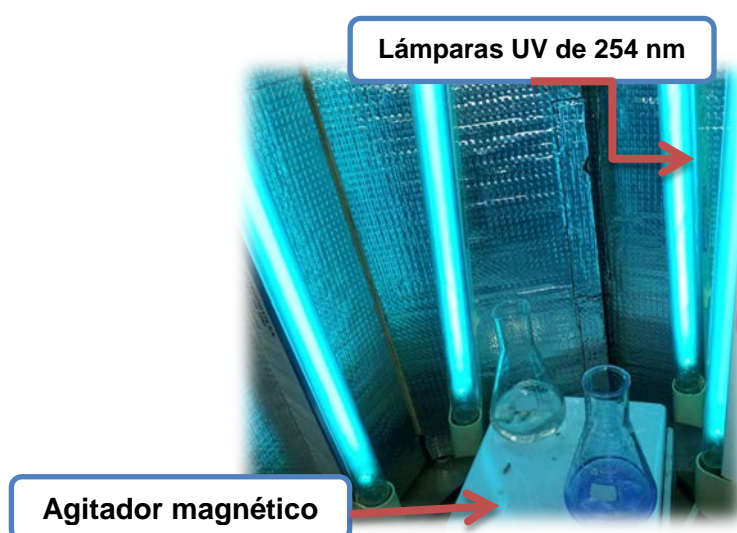


Figura 3.11. Práctica experimental del proceso de foto-Fenton.

Elaborado por: Suárez G.

En las tablas 3.6 y 3.7 se muestran detalladamente las dosis aplicadas durante este proceso, a fin de determinar las concentraciones óptimas del H_2O_2 y Fe(II) para los dos tipos de efluentes en estudio, ver Anexo 5. Se consideró como la

dosis óptima, a la cantidad de reactivo con la que en el tratamiento se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de materia orgánica.

Tabla 3.6. Dosis del reactivo de Fenton utilizadas durante las pruebas experimentales para el efluente del laboratorio químico.

Peróxido de Hidrógeno al 30% (ml)	Dosis de Fe (II) (mg/l)	Tratamiento
5	5	foto-Fenton
	10	
	20	
	40	
Peróxido de Hidrógeno al 30% (ml)	Dosis de Fe (II) (mg/l)	Tratamiento
0,5	20	foto-Fenton
1		
2		
5		
8		
10		

Elaborado por: Suárez G.

Tabla 3.7. Dosis del reactivo de Fenton utilizadas durante las pruebas experimentales para el efluente de la industria textil.

Peróxido de Hidrógeno al 30% (mM)	Dosis de Fe (II) (mM)	Tratamiento
50	1.8	foto - Fenton
100		
150		
200		
250		
Peróxido de Hidrógeno al 30% (mM)	Dosis de Fe (II) (mM)	Tratamiento
200	0,9	foto - Fenton
	3.6	
	5	
	10	

Elaborado por: Suárez G.

Estas pruebas tuvieron un tiempo de reacción entre 20 a 30 minutos, basados en investigaciones anteriores [34]. Con la finalidad de obtener resultados secuenciales de la degradación de estas aguas contaminadas, se tomaron alícuotas de 15 a 20 ml cada 5 minutos hasta completar el tiempo de reacción establecido del agua tratada por el proceso de foto-Fenton y se neutraliza su pH con hidróxido de sodio 1 M para sedimentar el Fe(II) como se indica en el apartado 2.3.3.

Se procede a filtrar con la finalidad de eliminar partículas en suspensión, y a la vez elimina algún tipo de interferencia presente en el efluente que puedan afectar a esta investigación. Esta filtración se debe realizar con una jeringa y filtros de celulosa de porosidad de 0.45 μm tal como se menciona en el apartado 3.1.3. Finalmente de ese filtrado se procede a tomar un volumen aproximadamente de 10 ml para la lectura del COT como se muestra en la Figura 3.12.



Figura 3.12. Lectura del COT del efluente en el Equipo SHIMADZU TOC-V_{CSN}

Elaborado por: Suárez G.

Al culminar el tiempo de reacción establecido se tendrá datos que representarán la curva de la degradación de carga orgánica realizada por el proceso de foto-Fenton. Es importante mencionar que el porcentaje de remoción de la materia orgánica se la obtuvo considerando el valor inicial que se obtuvo cada efluente, para lo cual se utilizó la ecuación 1.

$$\% \text{ Remoción} = \frac{\text{Valor}_{\text{inicial}} - \text{Valor}_{\text{final}}}{\text{Valor}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

El cálculo del porcentaje de remoción de la carga orgánica determinará la dosis óptima que se aplicará a escala piloto para cada efluente a tratar.

En el capítulo 4 se mostrarán los resultados obtenidos al tratar los dos tipos de efluentes mediante el proceso de foto-Fenton.

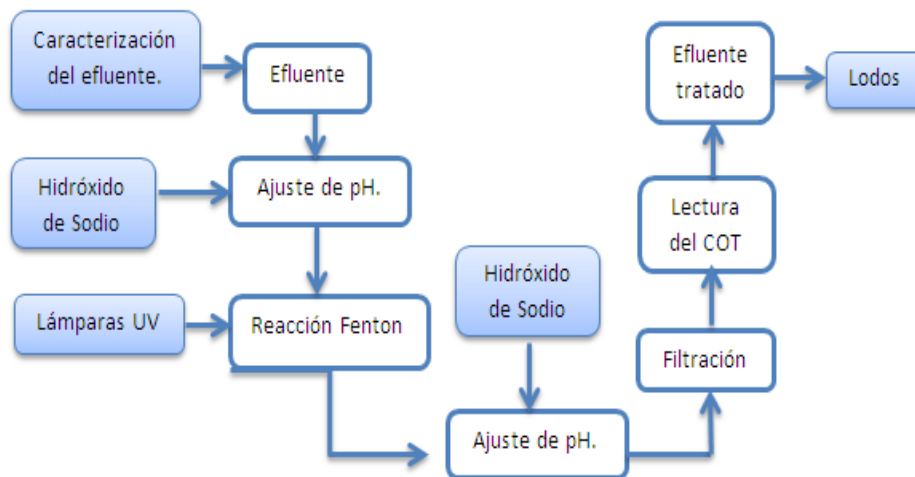


Figura 3.13. Flujograma de la técnica experimental.

Elaborado por: Suárez G.

En la Figura 3.12 se muestra de una manera simplificada los pasos que se debe seguir al aplicar este proceso. Además se puede decir que los dos tipos de efluentes tratados muestran variaciones en los resultados obtenidos, los cuales dependen de la agitación a la que estuvo sometida, el tiempo expuesto a la radiación UV y las dosis de reactivos de Fenton aplicadas.

3.2.3. Ensayos a escala piloto.

Esta parte de la investigación va de la mano con el apartado 3.2.2 ya que una vez que se obtiene la dosis óptima del

proceso de foto-Fenton a escala de laboratorio, se procede al ensayo a escala piloto aplicado a los dos tipos efluentes en estudio. Estas pruebas a escala piloto fueron realizadas en el laboratorio de Microbiología del Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales de la ESPOL.

En la Figura 3.14 se muestran los equipos necesarios para las pruebas a escala piloto.



Figura 3.14. Equipos utilizados para las pruebas a escala piloto.

Elaborado por: Suárez G

Se observa un reactor de 5 litros que fue acoplado a una bomba peristáltica que va desde 10 a 120 RPM. El efluente sin tratar es colocado en un matraz con capacidad de 1000 ml, el cual se encuentra sobre un agitador magnético. Es importante

acotar que se utilizaron las mismas lámparas con radiación UV que fueron utilizadas en las pruebas a escala de laboratorio.

De acuerdo a la dosis óptima que se obtuvo en las prácticas experimentales para cada efluente en estudio, se procede a realizar los cálculos de operación óptima para estos efluentes en un reactor continuo.

$$Q_{agua} = V_{reactor} / T_{retención} \quad \text{Ecuación 2}$$

Para determinar el caudal óptimo para esta prueba a escala piloto se utiliza la Ecuación 2. Una vez determinado el caudal óptimo expresado en (ml/min), se procede a determinar las condiciones óptimas para esta bomba peristáltica (Figura 3.15).



Figura 3.15. Bomba peristáltica utilizada en las pruebas a escala piloto.

Elaborado por: Suárez G.

Al terminar de calcular las condiciones óptimas de operación para la prueba a escala piloto. Se procede al cálculo de los reactivos de Fenton, la dosis óptima de Fe(II) y H₂O₂ aplicados al sistema. Se menciona que la concentración de Fe (II) se lo obtiene por medio de sulfato de hierro heptahidratado expresado en g/l como se muestra en la ecuación 3.

$$\text{Dosis de } FeSO_4 \cdot 7H_2O = \frac{PM \text{ } FeSO_4 \cdot 7H_2O}{PM \text{ } Fe} \times (\text{Dosis de Fe (II)})$$

Ecuación 3

En la Figura 3.16 se muestra la introducción del peso óptimo de la dosis de Fe (II) al efluente sin tratar y con la ayuda de un agitador magnético que mantuvo una agitación a 100 RPM.



Figura 3.16. Introducción de la dosis de Fe (II) utilizando de un agitador magnético.

Elaborado por: Suárez G.

Por otro lado se debe determinar la dosis de H_2O_2 , la cual se realizó utilizando la Ecuación 4 expresado en ml/min, se consideró la dosis de H_2O_2 que se obtuvo durante las prácticas a escala de laboratorio con un volumen de 100 ml.

$$Dosis\ de\ H_2O_2 = Q_{agua} \times \frac{Dosis\ H_2O_2}{V_{muestra\ exp.}} \quad \text{Ecuación 4}$$

En la Figura 3.17 se muestra la introducción de la dosis de H_2O_2 óptima con la ayuda de una micropipeta calibrada.



Figura 3.17. Adición de la dosis de H_2O_2 con micro pipeta.

Elaborado por: Suárez G.

Siguiendo la misma técnica de la parte experimental a escala de laboratorio, se realizaron extracciones cada 5 minutos hasta llegar al tiempo de reacción óptimo de 20 a 30 minutos de acuerdo a cada efluente en estudio, se debe tomar una alícuota

aproximadamente de 20 ml de agua tratada con la finalidad de neutralizar el pH como se muestra en la Figura 3.17.

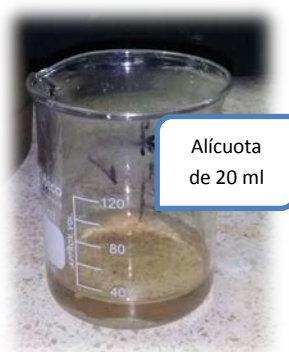


Figura 3.18. Alícuota cada 5 minutos neutralizando el pH.

Elaborado por: Suárez G.

Como se observa en la Figura 3.18, al neutralizar el pH con $\text{Na}(\text{OH})$ 1M, esta alícuota cambia su color de azul a café claro con la formación de lodos, lo cual indica la presencia de $\text{Fe}(\text{II})$ en el agua tratada.

Para evitar las interferencias que puedan presentar los lodos en la lectura del COT, se filtró esta alícuota con una jeringa y filtros de celulosa de porosidad de 0.45 μm y se realizó la lectura del COT, tal como se observó en la Figura 3.12. Este paso se lo realizó cada 5 minutos hasta llegar al tiempo de retención óptimo.

Finalmente al pasar los 20-30 minutos se extrajo el agua tratada como se observa en la Figura 3.19. Se procede a neutralizar el pH y se realiza los parámetros físico-químicos de caracterización para determinar la calidad del agua tratada.



Figura 3.19. Obtención del Agua tratada y neutralización del pH.

Elaborado por: Suárez G.

En la Figura 3.19 se observa el agua tratada obtenida y se procede a realizar los parámetros físico-químicos de caracterización. Específicamente para los parámetros de la DQO y DBO₅, es necesario eliminar del peróxido de hidrógeno presente en el agua tratada, por lo cual se requiere utilizar una solución catalasa 0,1 g/l. Se deberá agregar de 1 a 2 ml de solución de catalasa por cada 10 ml del agua tratada hasta que el H₂O₂ deje de reaccionar y así proceder a realizar los

parámetros más sensibles de esta investigación como la DQO y DQO₅.

Los resultados que se obtuvieron serán mostrados en el capítulo 4 de esta investigación.

CAPITULO 4

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Tratamiento del efluente del laboratorio químico.

El agua residual objeto de este estudio, fue recolectada del análisis de Tensoactivos que se desarrolla en el laboratorio químico *PSI Productos y Servicios Industriales C. Ltda.*

La carga de contaminantes presente en este efluente es variable, ya que depende del grado de contaminación de las muestras a las que se le analiza el parámetro de Tensoactivos. Por otro lado, si durante el análisis de Tensoactivos se realizan diluciones con benceno, provoca un incremento importante en la carga orgánica del agua residual.

4.1.1. Caracterización del efluente de laboratorio químico.

Dado que las características del agua residual del laboratorio químico varían, de acuerdo a lo expuesto en el apartado 4.1, se recolectaron 3 muestras diferentes. A continuación se detalla las fechas en las cuales fueron tomadas.

- *Muestra 1:* Muestra recolectada desde el día 25 de Octubre del 2014 hasta 16 de Noviembre del 2014.
- *Muestra 2:* Muestra recolectada desde el día 22 de Noviembre del 2014 hasta 23 de Diciembre del 2014.
- *Muestra 3:* Muestra recolectada desde el día 9 de Enero del 2015 al 30 de Enero del 2015.

La caracterización de estas muestras se detalla en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Caracterización del efluente del laboratorio químico.

Parámetro	Unidad	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
pH	U de pH	1,7	2.3	2.2
COT	mg/l	155	317	448
DQO	mg/l	2030	4140	4033
DBO₅	mg/l	91	180	174
Color	Pt-Co	29	198	51
SST	mg/l	98	84	74

Elaborado por: Suárez G.

En la tabla 4.1, se muestran los datos para el cálculo del índice de biodegradabilidad DBO_5/DQO es 0.04 para este efluente. Si la relación DBO_5/DQO es menor a 0.4, la carga orgánica presente en el efluente tiene baja disposición oxidativa por medios biológicos, por lo cual se descarta algún pre-tratamiento biológico.

Para evaluar la calidad del agua se utilizó como referencia la normativa ecuatoriana vigente, se muestran los valores máximos permitidos de ciertos parámetros para ser expulsada al sistema de alcantarillado público o a un canal hídrico. De los parámetros analizados, el único que no cumple con la

normativa vigente es la Demanda Química de Oxígeno (DQO) ya que supera el límite permisible de 500 mg/l.

El COT a pesar de no ser un parámetro considerado en la normativa vigente, es útil en esta investigación ya que permite conocer el contenido de materia orgánica en disolución en las muestras de forma directa. Se puede observar por ejemplo, que las muestras M2 y M3 llegan a duplicar la carga orgánica de la muestra M1. Vale mencionar, que esta carga orgánica se debe principalmente a la presencia del benceno y el azul de metileno, que se utilizan durante el análisis de Tensoactivos.

Con el fin de degradar estos compuestos orgánicos recalcitrantes, esta investigación se enfoca en la utilización del tratamiento de foto-Fenton, ya que estudios previos [23 y 50], muestran que este proceso tiene resultados eficaces con compuestos que son difíciles de tratar por métodos convencionales.

A continuación se detalla la técnica de selección de la dosis óptima del agente oxidante y el catalizador para el proceso de foto-Fenton que necesita este efluente con el objetivo de cumplir y/o disminuir el grado de contaminación de acuerdo a los límites permisibles que exige el Texto Unificado de

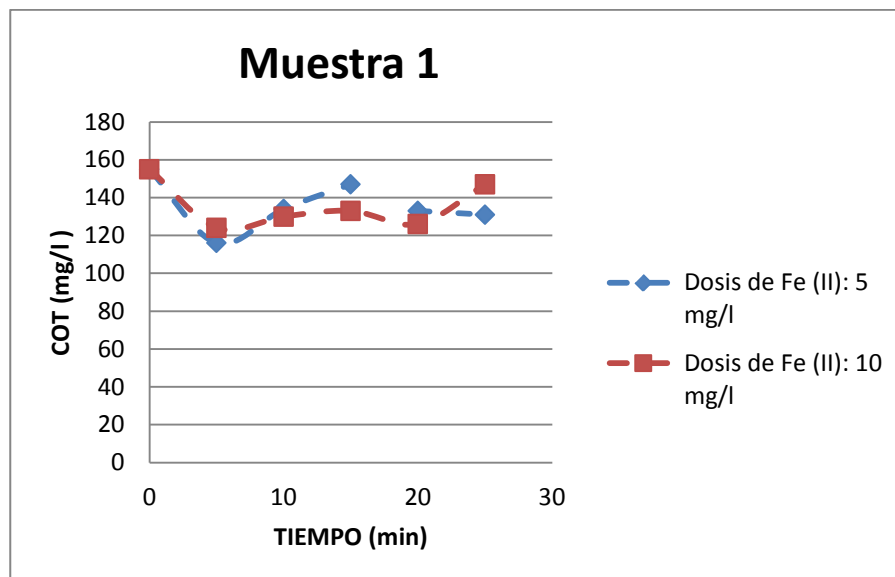
Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), publicado en marzo de 2003 y esto conlleva a mejorar la calidad del agua.

4.1.2 Determinación de la dosis óptima del Fe (II).

El Fe (II) tiene una gran influencia en la cinética las reacciones de foto-Fenton. Una mayor velocidad de reacción contribuirá a incrementar el porcentaje de remoción, reducir la concentración del reactivo oxidante, y disminuir el consumo de energía eléctrica ya que permitirá reducir el tiempo de uso de las lámparas UV.

Las dosis aplicadas en este estudio fueron 5, 10, 20 y 40 mg/l de Fe(II), mientras se mantuvo constante la una dosis de 5 ml de peróxido de hidrógeno, utilizando 100 ml de muestra de agua.

En la gráfica 1 se muestra la cinética de mineralización para las dosis de 5 y 10 mg/l de Fe(II), las cuales fueron aplicadas a la Muestra M1. Se limitó el tiempo de reacción a 30 minutos debido a que estudios anteriores [12], muestran que la reacción de foto-Fenton ocurre en los primeros 20 a 30 minutos.



Gráfica 1. Cinética del proceso de foto-Fenton variando la dosis de Fe(II) en 5 y 10 mg/l, manteniendo constante la dosis de H_2O_2 en 5ml/100 ml de la Muestra 1.

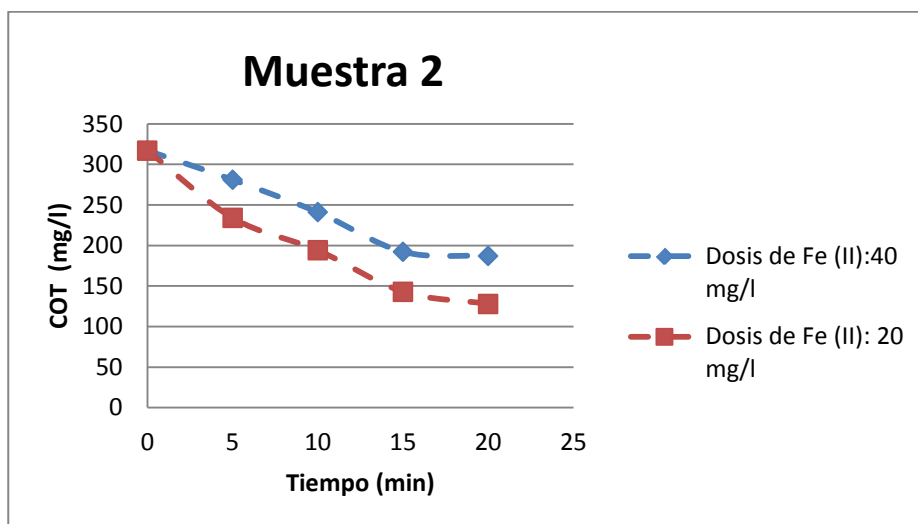
Elaborado por: Suárez G.

De acuerdo a la Grafica 1, se observa que el porcentaje de remoción obtenida para la dosis de Fe (II) de 5 mg/l fue del 14%, mientras que el porcentaje de remoción para la dosis de Fe (II) de 10 mg/l fue del 19 %. Los resultados no muestran una remoción significativa del COT en los primeros 30 minutos de reacción.

Se evidencia que la reacción fue lenta, y esto puede ser debido a que existe una interferencia durante la regeneración del Fe(II).

Se observó que en entre 20 min y 30 min su diferencia de COT fue mínima, por lo cual las siguientes pruebas se tomarán hasta el minuto 20.

La cantidad de agua residual industrial proveniente del parámetro Tensoactivos varía de acuerdo a la demanda requerida por los clientes del laboratorio de análisis químico. Por lo cual la muestra utilizada para las siguientes pruebas fue la muestra M2. Se varió la dosificación de Fe (II) de 20 y 40 mg/l, y se mantuvo constante la dosificación de H₂O₂ en 5 ml. En la Gráfica 2 se observa la cinética de mineralización en los primeros 20 minutos de reacción.

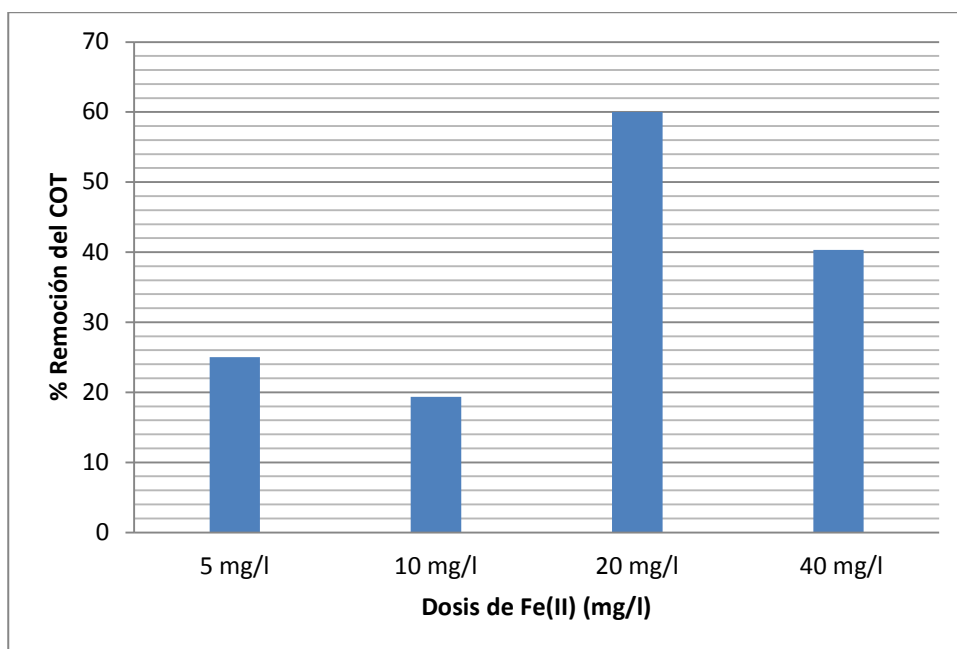


Grafica 2. Cinética del proceso de foto-Fenton variando la dosis de Fe (II) en 20 y 40 mg/l, H₂O₂ de 5 ml/100 ml de la muestra 2.

Elaborado por: Suárez G.

Al aplicar una dosis de 20 mg/l de Fe(II), el porcentaje de remoción obtenida fue del 60%, mientras que al incrementar la dosis a 40 mg/l de Fe(II) el porcentaje de remoción obtenido disminuyó al 41%.

En la Gráfica 3 se muestran los porcentajes de remoción de COT alcanzados para las 4 dosis de Fe(II) aplicadas en el efluente del laboratorio de análisis químico.



Gráfica 3. Porcentaje de remoción de materia orgánica variando las dosis de Fe (II), y manteniendo constante la dosis de H₂O₂ de 5 ml/100 ml de muestra.

Elaborado por: Suárez G.

Las pruebas fueron realizadas por triplicado, lo cual permite realizar un análisis estadístico de los resultados. Si bien, es

evidente la dosis de 20 mg/l alcanza un porcentaje de remoción bastante elevada, se comprobará por medio del análisis ANOVA. En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos por triplicado para las diferentes dosis utilizadas.

Tabla 4.2. Resultados obtenidos al variar la dosis de Fe(II).

% Remoción Fe (II) de 10 mg/l	% Remoción Fe (II) de 20 mg/l	% Remoción Fe (II) de 40 mg/l
19	60	41
21	59	38
18	61	42

Elaborado por: Suárez G.

El método de ANOVA necesita que se proponga una hipótesis nula (H_0) que será aceptada o rechazada al final del análisis de varianza, La hipótesis nula propuesta es:

H_0 : *No hay diferencia significativa entre las dosis de Fe (II) aplicadas al efluente del laboratorio.*

Para el análisis estadístico ANOVA se utilizó Microsoft Excel®, través de la opción Análisis de Datos, cuyos resultados se muestran en el Anexo 1.

El valor de F calculado es 485,52 y es mayor al *valor F crítico* para un factor de probabilidad $p = 0,05$ de 5,14. Entonces, se concluye que la hipótesis nula es **rechazada**. Por lo tanto, se dice que al emplear la dosis óptima de Fe (II) de 20 mg/l, sí presenta diferencias significativas en los resultados del porcentaje de remoción de materia orgánica del efluente de laboratorio de análisis químico.

Se elige como dosis óptima a la aplicación del Fe (II) de 20 mg/l, que alcanza un 60% de remoción. Esta dosis seleccionada al no ser tan elevada permitirá disminuir la generación de lodos al final del proceso.

Como podemos observar al incrementar la dosis de Fe(II) a 40 mg/l disminuye el porcentaje de remoción esto ocurre debido a que un exceso de catalizador tiende a inhibir la producción de radicales hidroxilos.

Investigaciones anteriores [9 y 42], muestran que existe un límite de dosificación del catalizador en el proceso de foto-

Fenton, el cual se evidencia cuando la eficiencia de las reacciones comienza a disminuir.

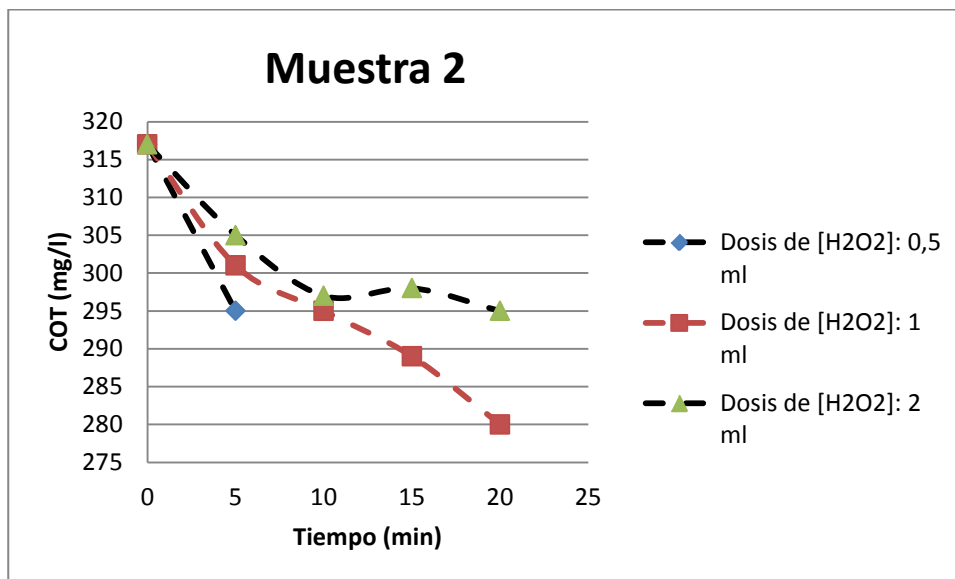
No se evidencia mayor porcentaje de remoción de carga orgánica debido a que los radicales hidroxilos llegan a reaccionar con el Fe(II) tal como se muestra en la reacción (9).



Esta reacción produce la formación de iones hidroxilo, siendo reacciones de competencia a la reacción de mineralización entre el radical hidroxilo y la materia orgánica.

4.1.3 Determinación de la dosis óptima del H₂O₂

Una vez seleccionada la dosis óptima de Fe (II) para el tratamiento del efluente en estudio se varía la dosis de H₂O₂ para encontrar la su dosis óptima. Se realizaron ensayos variando la dosis del agente oxidante, las dosis aplicadas fueron de 0,5, 1, 2, 5, 8 y 10 ml en 100 ml de muestra.



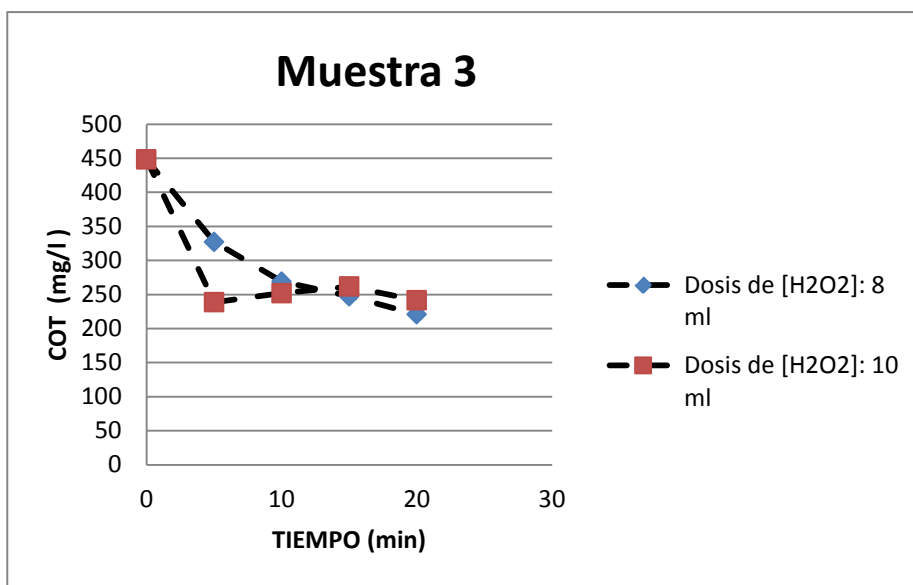
Gráfica 4. Cinética del proceso de foto-Fenton variando la dosis de H_2O_2 en 0,5, 1 y 2 ml, manteniendo constante la dosis de $Fe(II)$ de 20 mg/l en 100 ml de la muestra 2.

Elaborado por: Suárez G.

Al aplicar 0,5 ml y 2 ml de H_2O_2 no se tienen diferencias significativas, ya que se alcanzan porcentajes de remoción del 12 % y 7%, respectivamente. A diferencia de la dosis de 1 ml de H_2O_2 que presenta un porcentaje de remoción de materia orgánica del 22%. Por otro lado, los resultados obtenidos en el apartado 4.1.2 indican un porcentaje de remoción del 60 % al aplicar una dosis de 5 ml de H_2O_2 .

Las siguientes pruebas se realizaron con la muestra M3 con la finalidad de encontrar si se logra incrementar el porcentaje de remoción de COT.

En la Gráfica 5 se muestra la cinética de mineralización al aplicar dosis de 8 ml y 10 ml de H_2O_2 , manteniendo constante la dosis óptima de 20 mg/l de Fe(II).

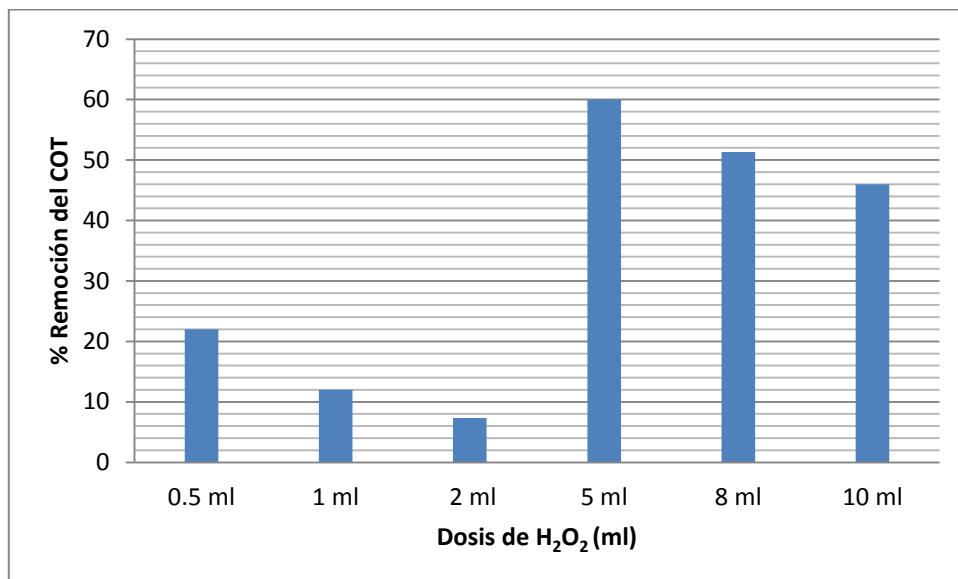


Gráfica 5. Cinética del proceso de foto-Fenton variando las dosis de $[H_2O_2]$ en 8 y 10 ml, manteniendo constante la dosis de Fe (II) de 20 mg/l en 100 ml de la muestra 3.

Elaborado por: Suárez G.

El porcentaje de remoción de materia orgánica al aplicar una dosis de 8 ml de H_2O_2 es del 51%, mientras que al aplicar 10 ml de H_2O_2 se reduce al 46%.

En la Gráfica 6 se evidencia los porcentajes de remoción obtenidos al variar la dosis de H_2O_2 .



Gráfica 6. Porcentaje de remoción de materia orgánica variando las dosis de [H₂O₂], y manteniendo constante la dosis de Fe (II) de 20 mg/l.

Elaborado por: Suárez G.

Los ensayos fueron realizados por triplicado con el fin de realizar un análisis estadístico que permita establecer si existe o no diferencia significativa en la remoción. En la Tabla 4.3 se observan los resultados de las repeticiones.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos al variar la dosis de H₂O₂.

% Remoción Dosis H ₂ O ₂ de 2 ml	% Remoción Dosis H ₂ O ₂ de 5 ml	% Remoción Dosis H ₂ O ₂ de 8 ml
7	60	51
9	59	50
6	61	53

Elaborado por: Suárez G.

La hipótesis nula (H₀) que será aceptada o rechazada al final del análisis de varianza (ANOVA) es:

H₀: *No hay diferencia significativa entre las dosis de H₂O₂ aplicadas al efluente del laboratorio.*

Este análisis estadístico se realizó en Microsoft Excel®, través de la opción Análisis de Datos, cuyos resultados se muestran en el Anexo 2.

El valor de *F* calculado es 1266,59 y es mayor al *valor F crítico* para un factor de probabilidad $p = 0,05$ de 5,14.

Se concluye que la hipótesis nula (H₀) es **rechazada**, por lo tanto se puede decir que sí existe diferencias significativas en

los resultados del porcentaje de remoción de materia orgánica del efluente de laboratorio de análisis químico.

Por lo cual, la dosis óptima de H_2O_2 es de 20 mg/l. Se podría pensar que un incremento de la dosis de H_2O_2 debió incrementar la eficiencia de las reacciones, sin embargo al igual que con un exceso de catalizador, un exceso del agente oxidante también genera reacciones de competencia, tal como muestra la ecuación 10.



Esta reacción muestra que un exceso de H_2O_2 que reacciona con radicales hidroxilos producen radicales perhidroxilos (HO_2^\cdot). A pesar que los radicales perhidroxilos son agentes oxidantes, su potencial de reducción (-1.78 V) representa la mitad del radical hidroxilo (-2.80 V), lo cual afecta la degradación de la materia orgánica.

Finalmente, se puede ver que la dosis óptima el cual fue de H_2O_2 es 5 ml con una dosis de Fe (II) de 20 mg/l, en un tiempo óptimo de 20 minutos.

4.1.4. Aplicación de escala piloto

La escala piloto fue desarrollada con las condiciones óptimas determinadas en el apartado anterior. En la Figura 4.1 se muestra el sistema instalado que consta de:

- 1 reactor de capacidad 5 L
- 4 lámparas UV con una longitud de onda (λ) de 254 nm y 16 watts de potencia cada una.
- 1 agitador magnético
- 1 bomba peristáltica

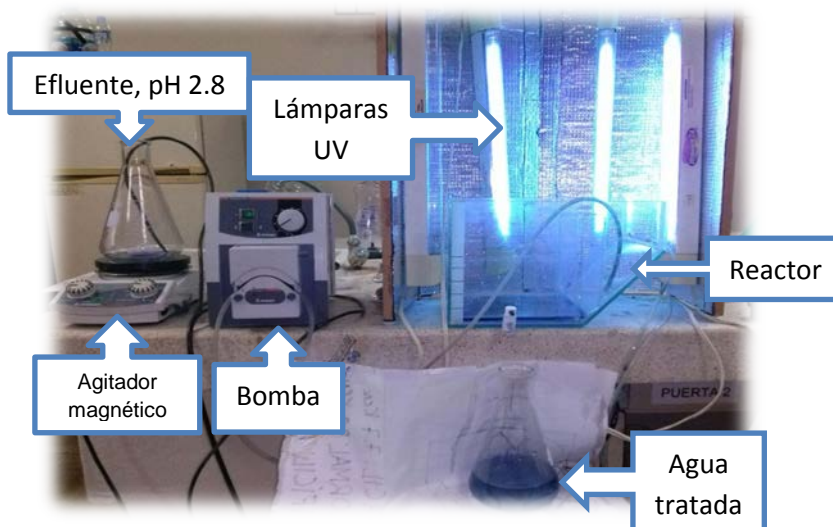


Figura 4.1. Sistema de Tratamiento de foto-Fenton a escala piloto

Elaborado por: Suárez G.

Se determinó el caudal óptimo utilizando la ecuación 2.

$$Q_{\text{agua}} = V_{\text{reactor}} / T_{\text{retención}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Se consideró un tiempo de retención de 20 minutos, y se determinó que el caudal óptimo para este efluente es de 47.5 ml/min, de acuerdo al volumen del reactor.

La bomba peristáltica se reguló a una velocidad de 43 RPM que permitía obtener el caudal de 47.5 ml/min.

La dosis de Fe(II) fue calculada utilizando la ecuación 3.

$$\text{Dosis de } FeSO_4 \cdot 7H_2O = \frac{PM_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}}{PM_{Fe}} \times (\text{Dosis de Fe (II)})$$

Ecuación 3

Se añadió el catalizador a la muestra de agua una vez que este fue regulado a pH 3 y se agitó en el envase de 1 Litro a 100 RPM. En la Figura 4.2 se observa la muestra de agua previa al tratamiento en el reactor.

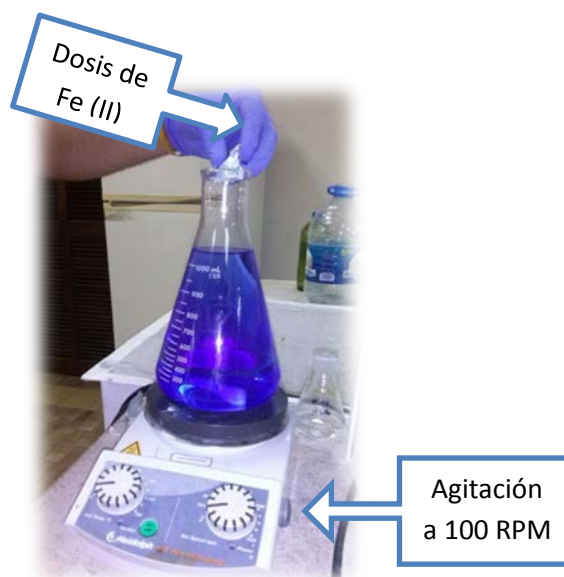


Figura 4.2. Dosis de Fe (II) óptima a escala piloto del efluente de laboratorio de análisis químico.

Elaborado por: Suárez G.

La dosis de H_2O_2 , fue calculada utilizando la ecuación 4.

$$Dosis\ de\ H_2O_2 = Q_{agua} \times \frac{Volumen\ H_2O_2}{V_{muestra\ exp.}} \quad \text{Ecuación 4.}$$

Se determinó que se debe añadir 2.37 ml/min. Este procedimiento se lo realizó manualmente con ayuda de dos micro pipetas como se muestra en la figura 4.3 y se añadió continuamente este volumen cada minuto de reacción.



Figura 4.3. Dosis de H_2O_2 óptima a escala piloto.

Elaborado por: Suárez G.

Se tomaron alícuotas de 20 ml cada 5 minutos hasta llegar a los 20 minutos de reacción, y se neutralizó cada alícuota con solución $Na(OH)$ 1M. En la Figura 4.4, se puede apreciar un cambio de coloración de azul a marrón al modificar el pH y esto se debe a que a un pH de 7 el catalizador de $Fe(II)$ precipita.

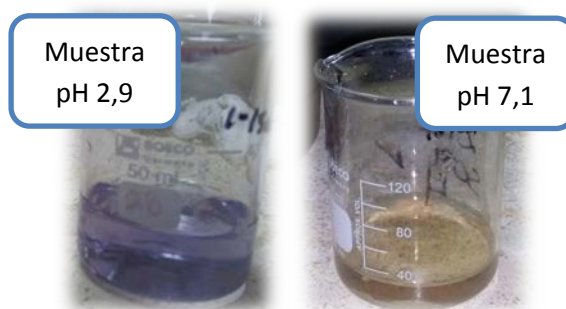


Figura 4.4. Neutralización del pH de la alícuota de 20ml del efluente del laboratorio químico.

Elaborado por: Suárez G.

La Cinética de mineralización del proceso foto-Fenton aplicado a escala piloto se muestra en la Gráfica 7.

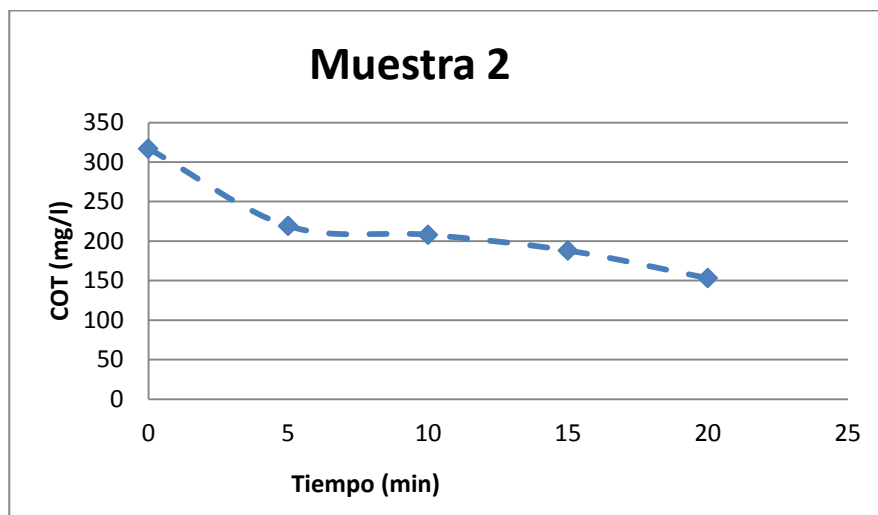


Gráfico 7. Cinética de la degradación de carga orgánica a escala piloto. Aplicando 20 mg/l de Fe(II) y 5 ml de H₂O₂.

Elaborado por: Suárez G.

Se observa un porcentaje de remoción del 52 % al aplicar el tratamiento a escala piloto, lo cual no presenta diferencia considerable con el porcentaje de remoción obtenido a escala de laboratorio del 60%

Finalmente se caracterizó el agua tratada por el proceso de foto-Fenton a escala piloto, con el fin de determinar si cumple con la normativa ecuatoriana vigente. Vale recalcar que para la medición de la DQO y DBO₅, se utilizó una solución de catalasa

a 0.1 g/l para eliminar el H_2O_2 residual, y que este no interfiera en las mediciones.

Tabla 4.4. Caracterización del agua tratada.

Parámetro	Unidad	Agua Sin tratar (Muestra 2)	Agua tratada	% Remoción	L.M.P Tulas (alcantarillado)
pH	U de pH	2.3	6.9	67	5-9
COT	mg/l	317	153	52	----
DQO	mg/l	4140	621	85	500
DBO₅	mg/l	180	311	Incrementó	250
Color	Pt-Co	198	*Inapreciable	98	*Inapreciable
SST	mg/l	84	50	41	220

Elaborado por: Suárez G.

La tabla 4.4 muestra mediante los parámetros físico-químicos un significativo porcentaje de remoción y se comparan el efluente original y el agua tratada y neutralizada.

Con respecto a los sólidos suspendidos totales presenta una disminución del agua tratada en comparación con el efluente como se muestra en la figura 4.5.

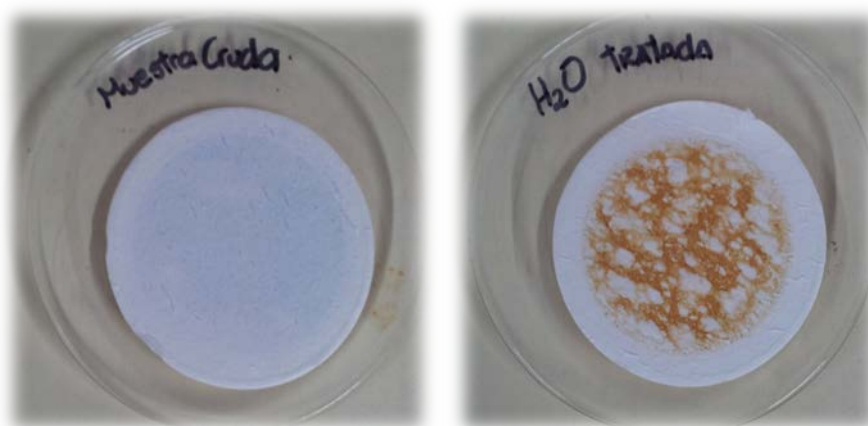


Figura 4.5. Parámetro de Sólidos Suspendidos Totales (SST) aplicados al efluente y al agua tratada.

Elaborado por: Suárez G.

Es importante mencionar que al agua tratada se le realizó el parámetro SST al sobrenadante luego de la precipitación del Fe(II). En la figura 4.6 se muestra un aspecto general del efluente y el agua tratada por el tratamiento de foto-Fenton.



Figura 4.6. Apariencia del efluente y al agua tratada por el proceso de foto-Fenton.

Elaborado por: Suárez G.

Se puede observar la remoción del color con un porcentaje de 94%, en un tiempo de 20 minutos. Demostrando una alta eficiencia en la degradación del azul de metileno. En la figura 4.7 muestra la estructura del azul de metileno, el cual es formado por una cadena larga de Carbonos [28].

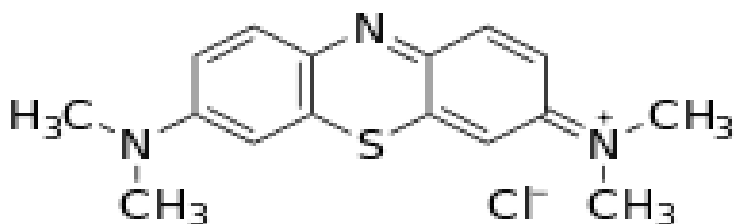


Figura 4.7. Estructura del azul de metileno.

Esta cadena larga fue degradada por los radicales $\text{OH}\cdot$ transformándolos en cadenas cortas y mineralizándolos, lo cual se demuestra por la remoción de color, DQO y COT. El incremento de la DBO_5 demuestra que los compuestos aumentaron su biodegradabilidad, a pesar de que no cumplen con los límites máximos permisibles de la normativa vigente, se muestra una disposición del agua a ser tratada por un post tratamiento biológico.

El índice de biodegradabilidad DBO_5/DQO del efluente tratado es de 0.50, lo cual demuestra que es factible el tratamiento biológico.

4.2 Tratamiento del efluente de la industria textil.

El agua residual objeto de este estudio, fue tomada en una Industria Textil llamada *LASANTEX* ubicada en el Cantón de Pelileo, de la Provincia de Tungurahua.

Entre los procesos más comunes que desarrolla esta industria, están el lavado de jeans y el teñido de los mismos. Por lo cual, la composición de esta matriz de agua residual consta de compuestos orgánicos biodegradables y no biodegradables [36], entre los cuales está el azul de metileno. Actualmente existen varios tratamientos convencionales que se emplean, como el tratamiento de floculación y coagulación, obteniendo bajos porcentajes de remoción de la carga contaminante. Este efluente, generalmente es descargado al alcantarillado más cercano y para ser enviado al Río Patate, llegando así al Río Amazonas y pudiendo afectar al área urbana y rural de la zona. Esto con lleva a una seria problemática medioambiental, debido a que estas aguas terminan siendo muchas veces utilizadas para riego de cultivos.

Esta investigación propone el tratamiento de foto-Fenton como una alternativa viable que pueda degradar considerablemente las concentraciones de los contaminantes presentes en las

aguas residuales, y prevenir así la contaminación de ríos causada por tratamientos ineficaces.

4.2.1. Caracterización del efluente la Industria Textil.

La muestra fue recolectada en una caneca de 20 litros y fue conservada a 4°C. En la tabla 4.5 se muestra el resultado de los análisis realizados al efluente sin tratar.

Tabla 4.5. Caracterización del efluente de la industria textil.

Parámetro	Unidad	Efluente sin tratar
pH	U de pH	6,8
COT	mg/l	307
DQO	mg/l	1583
DBO5	mg/l	135
Color	Pt-Co	2480
SST	mg/l	235

Elaborado por: Suárez G.

El índice de biodegradabilidad DBO_5/DQO que se muestra en la tabla 4.5 es 0.08 para el efluente textil. Por lo cual se anula la opción de aplicar algún pre-tratamiento biológico.

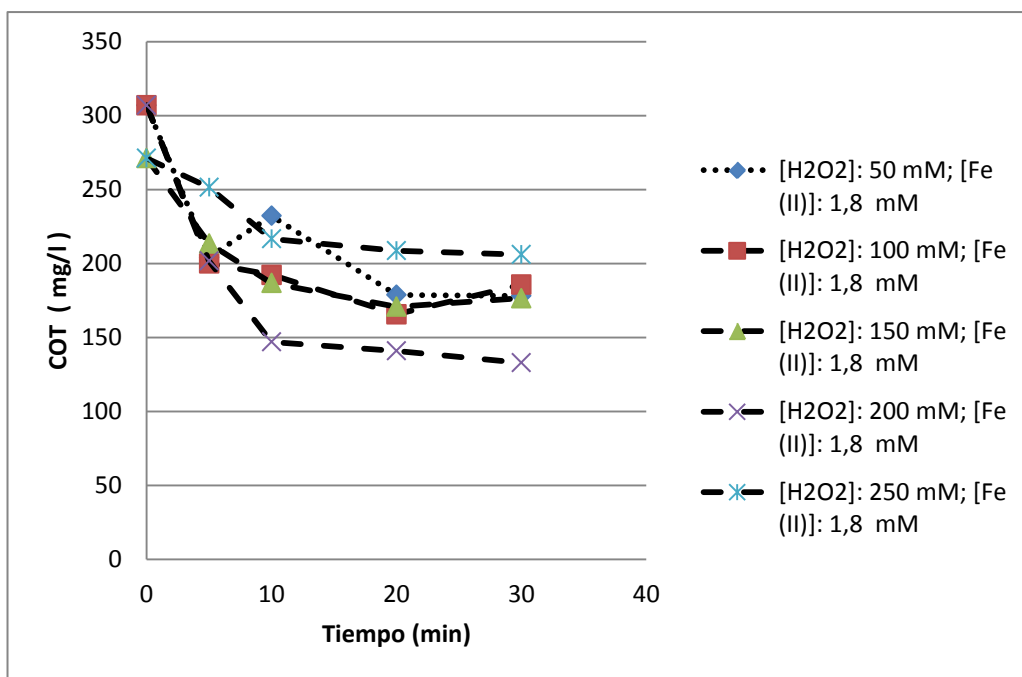
Según los resultados presentados, se puede observar una alta carga de compuestos orgánicos, por los valores elevados de COT y DQO. Según la normativa ecuatoriana vigente, la DQO está por encima de límite máximo permisible de 500 mg/l. El uso del colorante azul de metileno en sus procesos, se evidencia en los resultados de color que es sumamente elevado en estos efluentes, inclusive en una dilución 1 en 20 del efluente aún se tiene una coloración apreciable, lo cual no cumple con la normativa ambiental vigente.

La carga de sólidos en suspensión también supera el límite máximo permisible, y esto se debe básicamente al uso de compuestos no solubles que se utilizan durante el teñido de los textiles para pantalones vaqueros.

4.2.2. Determinación de la dosis óptima de H_2O_2 .

Con el fin de encontrar la dosis óptima del reactivo oxidante, se realizaron pruebas variando la dosis de H_2O_2 en 50 mM, 100 mM, 150 mM, 200 mM y 250 mM, y manteniendo constante la dosis de Fe(II) en 1.8 mM. Estos valores fueron establecidos basados en investigaciones anteriores [31 y 40].

En el Gráfico 8 se muestran los resultados obtenidos en cuanto a la remoción de COT en un tiempo de reacción de 30 minutos.

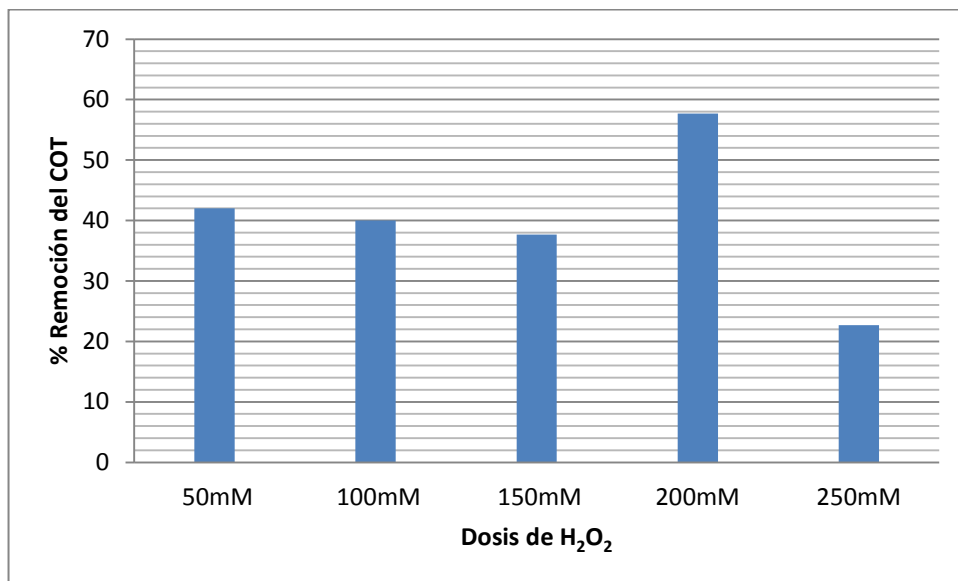


Gráfica 8. Cinética del proceso de foto-Fenton variando las dosis de [H₂O₂] en 50 mM, 100 mM, 150 mM, 200 mM y 250 mM. Y manteniendo constante la dosis de Fe (II) en 1,8 mM.

Elaborado por: Suárez G.

Como se puede apreciar en todos los casos las reacciones de oxidación ocurren dentro de los primeros 10 minutos. A partir de este tiempo no se observa una reducción considerable en el COT.

En la Gráfica 9 se observa el porcentaje de remoción obtenido a los 30 minutos de reacción para cada dosis aplicada.



Gráfica 9. Porcentaje de remoción de materia orgánica variando las dosis de [H₂O₂] en 50mM, 100mM, 150mM, 200mM, 250mM. Y manteniendo constante la dosis de Fe (II) de 1.8 mM.

Elaborado por: Suárez G.

Como se puede apreciar al aplicar la dosis de 50 mM, 100 mM, 150 mM y 250 mM de H₂O₂ se obtuvo un porcentaje de remoción de COT del 42%, 40%, 37% y 23%, respectivamente. Mientras que al aplicar una dosis de 200 mM de H₂O₂ se obtuvo un mayor porcentaje de remoción equivalente a 57%. Se observa nuevamente el comportamiento obtenido con el efluente del laboratorio químico, puesto que un exceso de H₂O₂ ocasiona nuevamente una disminución en la eficiencia de las reacciones de oxidación.

Con el fin de determinar si la dosis de 200 mM de H₂O₂ permite una remoción del COT significativamente mayor, se realizaron

ensayos por triplicado, para analizar los resultados por medio de la herramienta ANOVA. En la Tabla 4.6 se muestran los valores de remoción obtenidos para cada prueba.

Tabla 4.6. Resultados obtenidos al variar la dosis de H₂O₂.

% Remoción Dosis H₂O₂ de 150 mM	% Remoción Dosis H₂O₂ de 200 mM	% Remoción Dosis H₂O₂ de 250 mM
37	57	23
39	59	20
37	57	25

Elaborado por: Suárez G.

La hipótesis nula (H₀) que será aceptada o rechazada al final del análisis de varianza es:

H₀: *No hay diferencia significativa entre las dosis de H₂O₂ aplicadas al efluente de la industria textil.*

Este análisis estadístico se realizó en Microsoft Excel®, través de la opción Análisis de Datos, cuyos resultados se muestran en el Anexo 3.

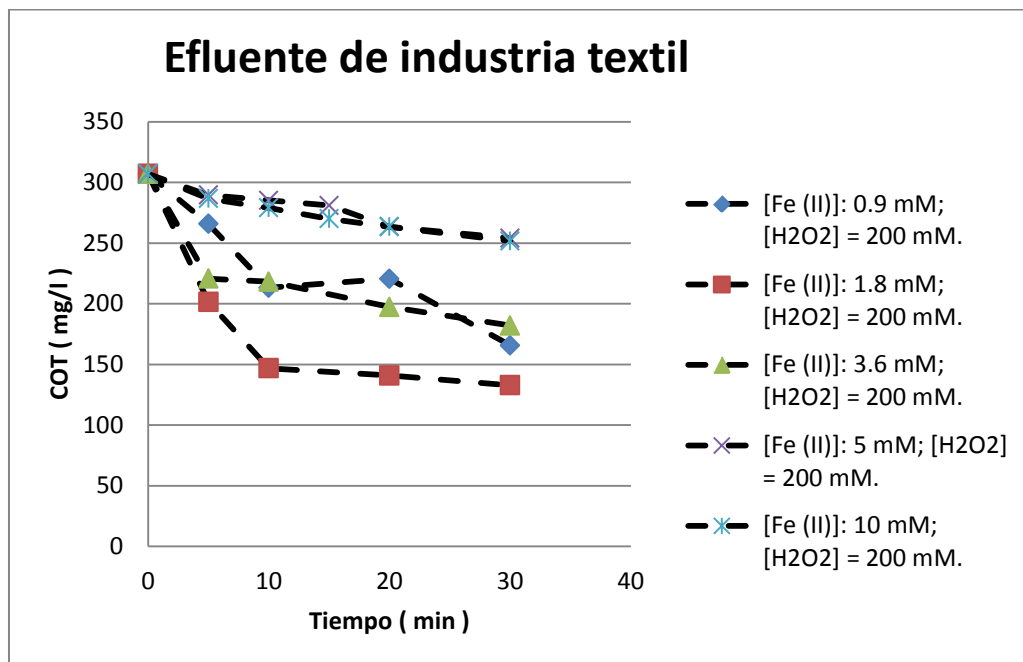
El valor de *F* calculado es 308.33 y es mayor al *valor F crítico* para un factor de probabilidad $p = 0,05$ de 5,14. Por lo tanto se concluye que la hipótesis nula (H₀) es **rechazada** y se

evidencia que sí existen diferencias significativas en los resultados del porcentaje de remoción de materia orgánica del efluente de la industria textil. Se concluye así que la dosis óptima del H_2O_2 es de 200 mM.

4.2.3. Determinación de la dosis óptima del Fe (II).

Una vez seleccionada la dosis óptima del agente oxidante, se procede a realizar pruebas variando la dosis de Fe (II) en 0.9, 1.8, 3.6, 5 y 10 mM de Fe (II), utilizando la dosis óptima del H_2O_2 de 200 mM.

En la Gráfica 10 se muestran los resultados obtenidos para las diferentes dosis aplicadas, utilizando un volumen de muestra de 100 ml para cada ensayo.

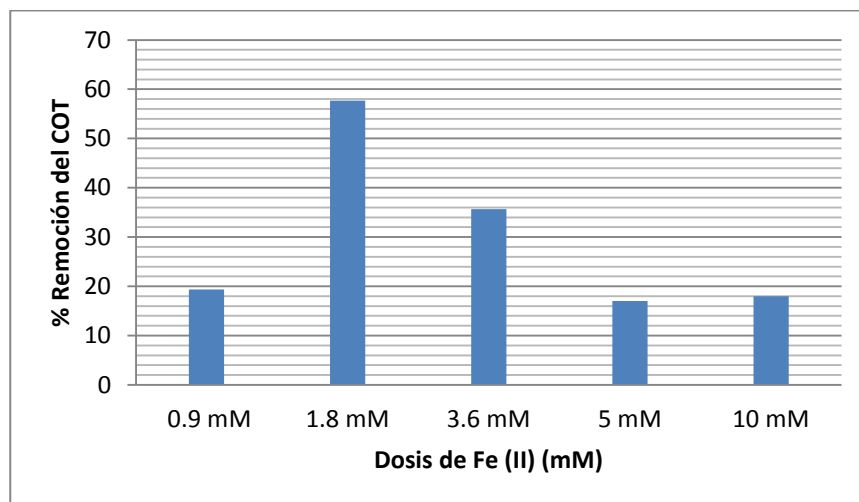


Gráfica 10. Cinética del proceso de foto-Fenton variando la dosis de Fe (II) en 0.9, 1.8, 3.6, 5, 10 mM, y manteniendo constante la dosis de H₂O₂ en 200 mM.

Elaborado por: Suárez G.

Se puede observar que el incremento de la dosis de Fe(II) de 0.9 a 1.8 mM, permite incrementar la velocidad de reacción. Sin embargo, al incrementar la dosis de Fe(II) de 1.8 a 3.6 mM, la velocidad de reacción disminuye, pero el porcentaje de remoción alcanzado a los 30 minutos no se ve afectado. Por otro lado un incremento mayor a 3.6 mM de Fe(II), ocasiona no solo una disminución en la velocidad de reacción, si no también hace que disminuya la eficiencia de las reacciones de oxidación.

En la Gráfica 11 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos para las diferentes dosis de Fe(II) aplicadas.



Gráfica 11. Porcentaje de remoción de materia orgánica variando las dosis de Fe (II) en 0.9 mM, 1.8 mM, 3.6 mM, 5 mM, 10 mM y manteniendo constante H_2O_2 en 200 mM.

Elaborado por: Suárez G.

Se observan porcentajes de remoción de 28 %, 36%, 17% y 18% para las dosis de Fe (II) de 0.9 mM, 3.6 mM, 5 mM y 10 mM, respectivamente. Mientras que, para la dosis de 1.8 mM de Fe(II) se obtuvo un porcentaje de remoción mayor de 57%.

Con el fin de determinar si existe diferencia significativa entre los porcentaje de remoción obtenidos, se realizaron repeticiones de las pruebas, y se aplicó la herramienta ANOVA. En la Tabla 4.7 se observan los resultados obtenidos de las réplicas.

Tabla 4.7. Resultados obtenidos al variar la dosis de Fe (II).

% Remoción Dosis de Fe (II) de 0.9 mM	% Remoción Dosis de Fe (II) de 1.8 mM	% Remoción Dosis de Fe (II) de 3.6 mM
28	57	36
21	59	37
18	57	34

Elaborado por: Suárez G.

La hipótesis nula (H_0) que será aceptada o rechazada al final del análisis de varianza es:

H₀: *No hay diferencia significativa entre las dosis de Fe (II) aplicadas al efluente de la industria textil.*

Este análisis estadístico se realizó en Microsoft Excel®, través de la opción Análisis de Datos, cuyos resultados se muestran en el Anexo 4.

El valor de F calculado es 555.06 y es mayor al *valor F crítico* para un factor de probabilidad $p = 0,05$ de 5,14. Por lo tanto concluye que la hipótesis nula (H_0) es rechazada, por lo tanto

se puede decir que sí existe diferencias significativas entre los porcentaje de remoción de materia orgánica obtenidos a diferentes dosis de Fe(II). De acuerdo a esto se selecciona la dosis de 1.8 mM de Fe(II) como dosis óptima.

4.2.4. Aplicación a escala piloto.

Con el fin de determinar la reproducibilidad de los ensayos, se aplicó la dosis óptima obtenida en los apartados anteriores a escala de laboratorio. Para lo cual se utilizaron los siguientes equipo:

- 1 reactor de capacidad 5 L
- 4 lámparas UV con una longitud de onda (λ) de 254 nm y 16 watts de potencia cada una
- 1 agitador magnético
- 1 bomba peristáltica

Se siguió la misma metodología que se llevó acabo con la muestra de agua proveniente de un laboratorio de análisis químico.

Se considera un tiempo de retención de 30 minutos y se determina el caudal óptimo para este tipo de efluente el cual

fue de 21,8 ml/min. La bomba peristáltica fue regulada a 18 RPM donde se alcanzaba el caudal mencionado.

La práctica se realizó utilizando un volumen de 1 litro del efluente de la industria textil, para lo cual se requirió de 0.1001 g del $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, lo cual representa la dosis de 1.8 mM. El catalizador fue colocado en el volumen de muestra a tratar, y se mantuvo una agitación de 100 RPM para homogenizar la muestra previa al proceso de foto-Fenton como se muestra en la Figura 4.8.



Figura 4.8. Aplicación del catalizador Fe(II) a la muestra de agua de la industria textil.

Elaborado por: Suárez G.

La dosis H_2O_2 se calculó para dosificarla gradualmente, durante el proceso, y se determinó un caudal de 0.09 ml/min que representa la concentración de 200 mM. Este procedimiento se lo realizó manualmente con ayuda de una micro pipetas como se muestra en la figura 4.9.



Figura 4.9. Aplicación del proceso de foto-Fenton al efluente de la industria textil a escala piloto.

Elaborado por: Suárez G.

La Figura 4.10 muestra una alícuota tomada a los 5 minutos, la cual primero se debe regular el pH a 7, luego esperar la precipitación de lodos, y finalmente la filtración para poder realizar la medición del COT. Se observa una leve generación de lodos, por la precipitación del Fe(II) al neutralizar, y así

mismo una decoloración de la muestra de agua sin necesidad de filtrar.

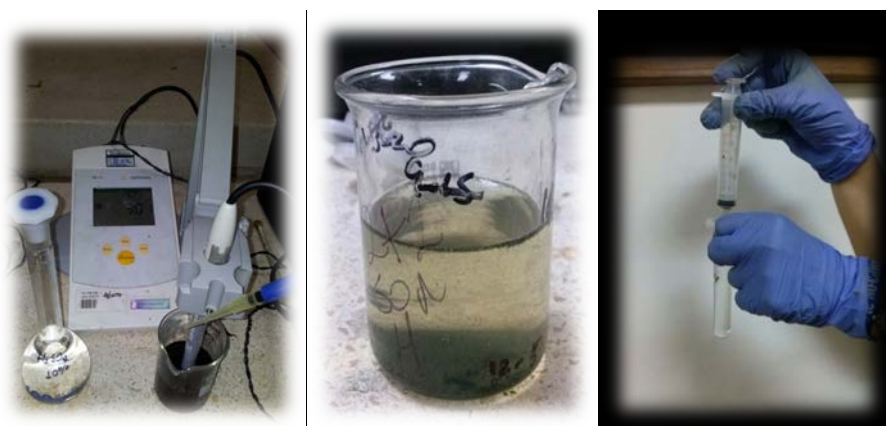


Figura 4.10. Ajuste de pH de la alícuota del efluente de la industria textil y filtración del agua tratada.

Elaborado por: Suárez G.

En la Gráfica 12 se muestra la cinética de reacción del proceso de foto-Fenton obtenida a escala de piloto, para el efluente de la industria textil.

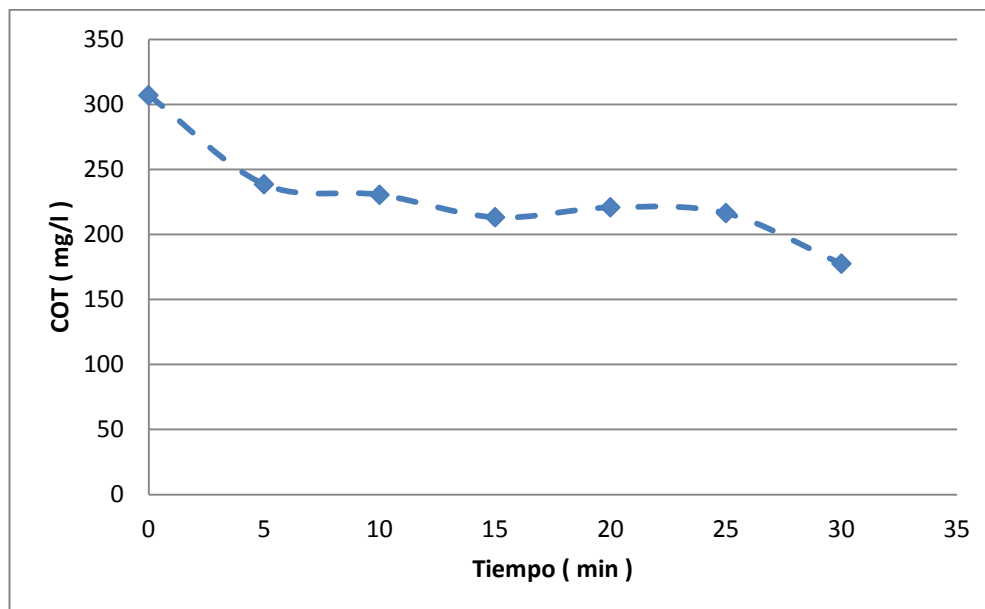


Gráfico 12. Cinética de la degradación de materia orgánica del agua tratada de la industria textil a escala piloto.

Elaborado por: Suárez G.

Se observa que a los 5 minutos de reacción existe una remoción de COT significativa, la cual incrementa hasta el 42% al llegar a los 30 minutos de reacción. Entre el minuto 20 y 25 no se observa una disminución del COT, esto puede ocurrir debido a la alta carga de sólidos en suspensión, que ocasionan que el Fe(II) no continúen generando radicales hidroxilo, porque tienen a formar complejos con estas partículas en suspensión.

La eficiencia obtenida a escala piloto es menor que a la que se obtuvo a escala de laboratorio por un 10%. Esto puede ocurrir debido que a mayor escala, era más probable la presencia de sólidos en suspensión ocasionando interferencias en el proceso.

En la Tabla 4.8 se muestran los resultados de los análisis realizados a la muestra tratada a escala piloto. Vale mencionar, que previo al análisis de DQO y DBO₅ se añadió una solución de catalasa 0.1g/L para eliminar el exceso de H₂O₂ de la muestra de agua, puesto que este componente interfiere en el análisis.

Tabla 4.8. Caracterización del agua tratada de la industria textil.

Parámetro	Unidad	Efluente Sin tratar	Agua tratada	% Remoción	L.M.P Tulas (alcantarillado público)
pH	U de pH	6,8	7,1	----	5-9
COT	mg/l	307	177	42	-----
DQO	mg/l	1583	738	53	500
DBO₅	mg/l	135	10	93	250
Color	Pt-Co	2480	*Inapreciable	99	*Inapreciable
SST	mg/l	235	72	70	220

Elaborado por: Suárez G.

Los resultados muestran que luego del tratamiento de foto-Fenton se alcanza degradar alrededor del 50% de la materia orgánica presente. A pesar de que el agua tratada aún mantiene un valor de DQO por encima del límite permisible, el color alcanza un porcentaje de remoción del 99%. En la Figura 4.11 se muestra que aun sin regular el pH de la muestra tratada esta ya presenta una coloración inapreciable.

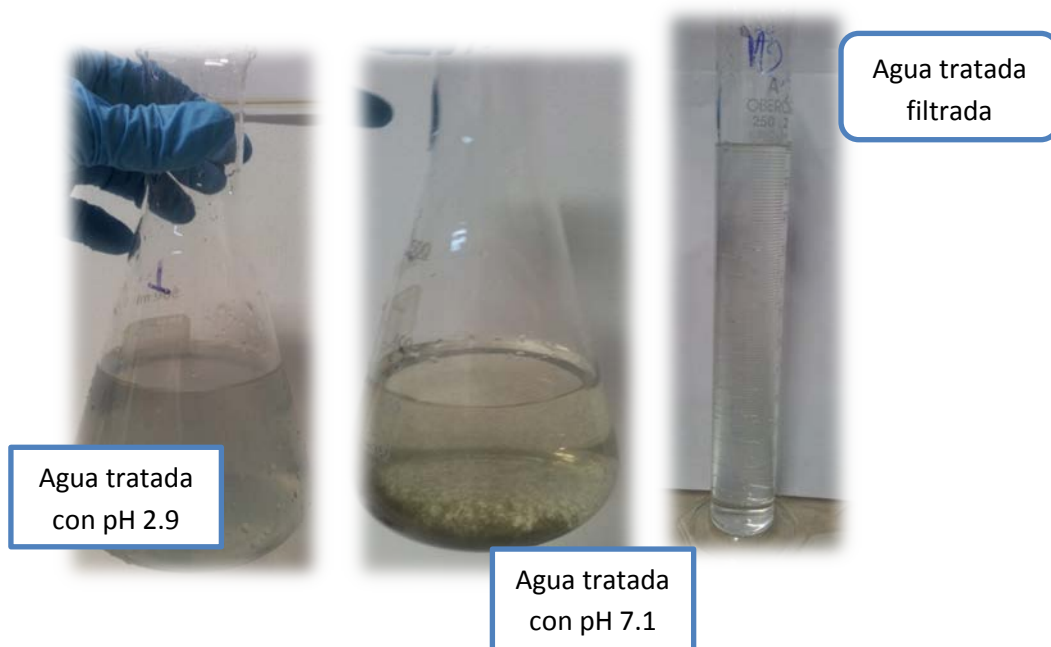


Figura 4.11. Degradación del azul de metileno del efluente de la industria textil a escala piloto.

Elaborado por: Suárez G.

En la Figura 4.12 se muestra el aspecto del agua sin tratar y el agua tratada.



Figura 4.12. Apariencia del efluente sin tratar y al agua tratada de la industria textil aplicando el proceso de foto-Fenton.

Elaborado por: Suárez G.

Por otro lado, se observa que la DBO_5 alcanza un remoción del 93%, mostrando así que el proceso de foto-Fenton tuvo alta eficiencia para degradar los compuestos biodegradables presente en el agua.

Los sólidos suspendidos también disminuyen de manera considerable, alcanzando un porcentaje de remoción del 70%. En la Figura 4.13, se aprecia los sólidos en suspensión retenidos en la muestra tratada.



Figura 4.13. Aspecto de los sólidos en suspensión presente en el agua tratada de la industria textil.

Elaborado por: Suárez G.

En la Figura 4.14 muestra un aspecto general del efluente y el agua tratada de la industria textil aplicando tratamiento de foto-Fenton.



Figura 4.14. Aspecto del agua tratada de la industria textil con el proceso de foto-Fenton.

Elaborado por: Suárez G.

Se puede apreciar que el azul de metileno que estuvo presente en el efluente de la industria textil fue degradado mediante la aplicación del proceso de foto-Fenton.

4.3 Evaluación de Costos.

El análisis de costos es uno de los puntos más importantes que se debe de considerar en el tratamiento de las aguas residuales. Para esta evaluación se consideró, el costo que representa la dosis determina de Fe(II) y peróxido de hidrógeno, así también por el consumo de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio para la regulación del pH, y por otro lado el consumo de energía eléctrica debido al uso de las lámparas UV. En la Tabla 4.9 se muestra en detalle de los valores cotizados por dos proveedores del país, vale mencionar que estos precios incluyen IVA.

Tabla 4.9. Precio de los reactivos y la electricidad utilizada para el proceso de foto-Fenton.

Reactivo	Unidad	Costo
Peróxido de Hidrógeno al 30 %	USD/kg	9
Sulfato de Hierro Heptahidratado	USD/kg	2
Consumo de Energía	USD/ m ³ de agua tratada	0.97
Hidróxido de Sodio al 32%	USD/kg	0,56
Ácido Sulfúrico al 40 %	USD/kg	0.77

Elaborado por: Suárez G.

La determinación de los costos de reactivos utilizados en la aplicación del proceso de foto-Fenton se mostrará en los Anexos del 6 al 9. Además se calcula el costo por el consumo de energía se utilizó la ecuación 5, la cual permite obtener el costo de acuerdo al tipo de lámpara UV utilizadas, y la eficiencia de reacción alcanzada, dicha relación fue determinada en estudios anteriores [29].

$$EE/O = \frac{P \cdot t}{60 \cdot V \cdot \text{Log}\left(\frac{C_0}{C}\right)}$$

Ecuación 5.

Donde:

P: Potencia de la lámpara UV (kW).

V: Volumen del agua tratada (L).

t: tiempo (min).

C: Concentraciones inicial y final.

Tabla 4.10. Resumen de la evaluación de costo del proceso foto-Fenton.

Proceso	Efluente	H₂O₂ USD/m³	FeSO₄.7H₂O USD/m³	Energía Eléctrica USD/m³	NaOH USD/m³	H₂SO₄ USD/m³	Costo USD/m³
foto-Fenton	Laboratorio Químico	65,25	0,01	0,65	0,24	-----	66,15
foto-Fenton	Industria Textil	6,67	0,54	1,94	0,17	0,34	9.66

Elaborado por: Suárez G.

Se observa, un alto costo del tratamiento de foto-Fenton para el efluente de la industria textil, que básicamente se debe al consumo del reactivo oxidante. Es importante mencionar que estos costos pueden reducirse si previo a la aplicación del proceso de foto-Fenton se aplica un tratamiento convencional que disminuya la cantidad de sólidos en suspensión, y materia orgánica.

Por otro lado, el costo del tratamiento foto-Fenton para el efluente del laboratorio químico es elevado, se debe comparar este con el costo que representa actualmente la gestión de estos desechos.

En el año 2014 estos efluentes fueron almacenados y posteriormente enviados a un gestor ambiental, el cual cobra un valor de acuerdo al volumen que va a ser recibido. En la Tabla 4.11 se muestra el detalle de los costos de acuerdo a un volumen de referencia de 260 Litros.

Tabla 4.11. Costo del gestor ambiental al enviar el efluente del laboratorio de análisis químico.

Destino	Cantidad (L/año)	Costo Transporte (USD)	Costo Volumen (USD)	Costo Total (USD)
Gestor Ambiental	260	360	430	790

Elaborado por: Suárez G.

De estos 260 litros se estima que 240 litros corresponden al efluente que contiene azul de metileno, en 1 año. Se utilizó la Ecuación 6 para determinar el costo por litro de agua a tratar.

$$\text{Costo por } m^3 = \frac{\text{Costo Total (USD)}}{\text{Vol (L)}} \quad \text{Ecuación 6}$$

En la tabla 4.12 se compara el costo que representa el gestor ambiental, y el costo que representa el tratamiento foto-Fenton.

Tabla 4.12. Comparación de costos de tratamiento para el efluente del laboratorio de análisis químico.

Destino	Costo (USD/L)
Gestor ambiental	3.3
Proceso foto-Fenton	0,01

Elaborado por: Suárez G.

Esto muestra que el aplicar el proceso de foto-Fenton al efluente del laboratorio de análisis químico representaría un ahorro aproximado de 3,29 USD/L. Además, que se realiza un tratamiento que permite la mineralización de los compuestos oxidables presentes en el agua, lo que reduce las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

CAPITULO 5

5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones

Al caracterizar el efluente del laboratorio de análisis químico se encontró una alta carga de materia orgánica y un color apreciable, incumpliendo así con el parámetro de DQO y color, según el límite permisible establecido en la normativa ambiental vigente (TULSMA). De la misma forma, se encontró que el efluente de la industria textil, contaba con una alta carga de materia orgánica, y además su coloración era mucho mayor, debido a los sólidos en suspensión que también tenían una alta concentración.

Se logró determinar la dosis óptima de los reactivos H_2O_2 y Fe(II) para ambos efluentes. Para el efluente del laboratorio químico se determinó una dosis óptima de 5 ml de H_2O_2 /100 ml de muestra y 20 mg/L de Fe(II) . Mientras que para el efluente de la industria textil, se obtuvo una dosis óptima de 200 mM de H_2O_2 y 1.8 mM de Fe(II) .

El proceso de foto-Fenton fue capaz de degradar la materia orgánica, llegando alcanzar porcentajes de remoción mayores al 80% para la DQO, y mayores al 50% para el COT. Si bien el agua tratada aún mantenía una concentración por encima del límite permisible, la remoción fue bastante significativa.

Durante las pruebas a escala piloto, se observó una ligera disminución en los porcentajes de remoción de COT para ambos efluentes, sin embargo aún se mantenía una remoción bastante considerable de color y COT. Se determinó un tiempo de reacción de 20 minutos para el tratamiento del efluente de laboratorio y 30 minutos para el efluente de la industria textil.

Luego del tratamiento foto-Fenton al efluente del laboratorio de análisis químico se obtuvo una remoción de DQO del 85%, COT del 52%, DBO_5 del 86% y Color del 98%. Y para el efluente de la industria textil se obtuvo porcentajes de remoción de la DQO del

53%, COT del 42%, DBO₅ del 93%, SST del 70% y del Color del 99 %.

Esta investigación logró obtener el costo de operación que se necesitará tener para la aplicación del proceso de foto-Fenton. Al tratar el efluente del laboratorio de análisis químico, la alternativa más rentable fue de 66,15 UDS/m³, mientras que para el efluente de la industria textil el costo es de 9,66 USD/m³.

5.2 Recomendaciones.

Debido a que luego del tratamiento de foto-Fenton al efluente de la industria textil aún no se cumplía con los límites máximos permitidos, se recomienda aplicar un pre tratamiento físico-químico como coagulación y floculación, que permita eliminar los Sólidos Suspendidos y parcialmente la carga orgánica, de esta forma se logrará no solo disminuir las interferencias que hacen las partículas en suspensión al Fe(II), sino también abaratar costos de reactivos, puesto que disminuye la carga orgánica inicial.

Por otro lado, dado que la muestra de agua tratada del laboratorio de análisis químico presenta un alto índice de

biodegradabilidad se recomienda, realizar un post-tratamiento biológico, para disminuir la materia orgánica que aún queda presente y de esta forma llegar con parámetros del efluente tratado por debajo del límite máximo permitido.

Lo planteado podría realizarse en futuras investigaciones con el objetivo de cumplir con el límite de aceptabilidad del libro VI del TULSMA y cuidar nuestro medio ambiente.

Finalmente con el fin de disminuir costos, se recomienda también la posibilidad de reciclar estos lodos generados luego del tratamiento debido a la precipitación del Fe(II). De esta forma se disminuiría el consumo de Fe(II) y además se podría sustituir el consumo de energía eléctrica que se requiere para la generación de energía UV con lámparas por el uso de la energía solar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A, T. H. (1885). Bacterial Desinties from Fermetation Tube. (pág. 572). American Water Work Association.
- [2] Akal Solmaz, S., Birgul, A., & Ustun, G. &. (2006). Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Color. Technol.*
- [3] Al-Momani, F., Touraud, E., Degorce-Dumas, J. R., Roussy, J., & Thomas, O. (2002). Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*,153(1),
- [4] Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminiación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. Cap, 1.*
- [5] Andreozzi R., C. V. (1999). *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. España: Catalysis Today.*
- [6] Andrew, E. D., Lenore, C. S., Eugene, R. W., & Arnold., G. E. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC.: Ed. 22*
- [7] APHA, A. A. (1992). *Métodos normalizados para análisis de aguas y aguas residuales. American Public Health Association. New York: 17 Edition.*

- [8] Aracely., H. (2008). Procesos avanzados de oxidación en la degradación de contaminantes en agua. Monterrey.
- [9] Esquivel A., Vallester E. (2006). Procedimiento para la prueba para la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Universidad Tecnológica de Panamá.
- [10] D'Ocon MC, García MJ, Vicente JC. (1998). Estudio del equilibrio ácido- base. 1ª ed. Editorial Paraninfo. Madrid.
- [11] Bohórquez, A. (2014). Prevención de la contaminación en la industria textil. Medellín.
- [12] Chica O., G. N. (2007). Apariencia del efluente y al agua tratada por el proceso foto-Fenton. Medellin: Catalisis Today.
- [13] Clesceri S. Lenore, G. E. (1992). Métodos normalizados para el análisis de agua potables y residuales. Madrid: Ediciones Díaz Santos, S.A.
- [14] Asgher, M., Bhatti, H. N., Ashraf, M., & Legge, R. L. (2008). Recent developments in biodegradation of industrial pollutants by white rot fungi and their enzyme system. *Biodegradation*, 19(6), 771-783.
- [15] D'Ocon MC, G. M. (1998). Estudio del equilibrio ácido-base. Madrid: 1ª ed. Editorial Paraninfo.
- [16] Matcalf & Eddy. (1996). Ingeniería de Aguas Residuales. Tratamiento Vertido y Utilización. Vol. q Ed. Mac Graw Hill. México.
- [17] Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (2003). Título VII, Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua. Quito-Ecuador.
- [18] Ford, D. (1968). Total Organic carbon as a wastewater parameter. Pub. Works.
- [19] Fredericks, A. (1968). Concentration of organic carbon in the Gulf of Mexico. Mexico: Naval Res.
- [20] Al-Momani, F., Touraud, E., Degorce-Dumas, J. R., Roussy, J., & Thomas, O. (2002). Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153(1), 191-197.

- [21] García-Montaña J., R. N.-H. (2006). Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. (págs. 218 - 225). Journal of Hazardous Materials.
- [22] Gogate, P. P. (2004.). A review of imperative technologies for wastewater treatment II. Environ.
- [23] Hernández, L. G. (2012). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil por medio de luz ultravioleta: una comparación de dióxido de titanio y fenton. Antioquia: Engineering and Technology.
- [24] Hincapie, M. Y. (2002). La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. Medellín.
- [25] I.A., A. (1999). Degradation of commercial reactive dyestuff by heterogeneous and homogeneous. Livingston: Dyes Pigments.
- [26] industry, S. I. (Enero de 2015). SAE International. Obtenido de http://acreditacion.oae.gob.ec/index.php?option=com_wrapper&view=wrapper&Itemid=155
- [27] J., M. (2006). Química del benceno: sustitución electrófila aromática. Cengage Learning Editores.
- [28] J., R. (2010). Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café. Bogotá - Colombia.
- [29] J.R., B. (2001.). Ultraviolet applications handbook. Canadá: 2nd ed., Edmonton.
- [30] Jones, H. (1952). The Science of Color. . Nueva York.: Thomas Y. Crowell Co.
- [31] K., B. (2004.). Toxicity of industrial wastewater treated by fenton reagent. original research.
- [32] Kang S.F., L. C. (1998). Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of UV light and ferrous ion. Chicago.: Journal of Hazardous Materials .

- [33] KUO, K. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. China: IWA.
- [34] L., C., & L., D. (2013.). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante Procesos Avanzados de Oxidación. Costa Rica: Tecnología en marcha Vol. 27.
- [35] Ley Orgánica de Recursos Hídricos, Usos y Aprovechamiento del Agua. (2015). Derechos de la Naturaleza. Conservación del Agua., (pág. 16 y 17). Quito.
- [36] Maldonado A., M. R. (2011.). Estudio para la reducción de colorantes de las aguas residuales de la industria textil a través de procesos electroquímicos. Cuenca.
- [37] Martinez, E. C. (2001). Adaptive optimal operation of the Fenton batch process for industrial wastewater treatment. Elsevier.
- [38] Mohlman, F. E. (1950). Experience with modified methods for BOD. Sewage Ind. Wastes .
- [39] Normalización., I. A. (1994). Determinación de última biodegradabilidad de Agentes Tensioactivos. Buenos Aires, Argentina.: CENELEC.
- [40] Parag R., P. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. Advances in environmental research.
- [41] reagent., T. o. (2004.). Barbusiuski K. Original Research.
- [42] Sánchez J., C. J. (2011). Estudio de la degradación de paracetamol mediante foto-Fenton. Almería, España.
- [43] Smith, A. &. (1963). Evaluation of methods for determining suspended solids in wastewater. . Water Pollut.
- [44] Telégrafo, (2014). Industria del Jean afecta al Río Patate. En Pelileo, 48 fábricas de pantalones contaminan el caudal. El líquido se usa en sembradíos., pág. 1.
- [45] Theriault, E. P. (1931). Selection of dilution water for use in oxygen demand tests. Pub. Health Rep.

- [46] Tinoco Oscar, C. C. (2010). Tratamiento de efluentes textiles con energía solar. Madrid.
- [47] Torres, C. J. (2012). Estudio de impacto ambiental para la industria textil del Canton Pelileo. Provincia de Tungurahua- Ecuador. Ambato.: CONAMA.
- [48] Walters, A. S. (2005.). El tratamiento de textiles y repercusiones ambientales. Reino Unido.: Greenpeace.
- [49] Mohan, S. V., Sailaja, P., Srimurali, M., & Karthikeyan, J. (1998). Color removal of monoazo acid dye from aqueous solution by adsorption and chemical coagulation. *Environmental Engineering and Policy*, 1(3), 149-154.
- [50] Y. Patiño, E. D. (2014.). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. España.: Avances en Ciencias e Ingeniería.
- [51] Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295-300.
- [52] Ying, G. G. (2006). Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, 32, 417-431.
- [53] Hang, P. T., & Brindley, G. W. (1970). Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clays and clay minerals*, 18(4), 203-212.
- [54] Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*.
- [55] Garcia-Montano, J., Torrades, F., García-Hortal, J. A., Domenech, X., & Peral, J. (2006). Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor. *Journal of hazardous materials*, 134(1), 220-229.
- [56] Limon J. (2013). Lodos de las Plantas de Tratamiento de aguas residuales, ¿Problema o Recurso?. Guadalajara, Jalisco.

- [57] Ortiz-Hernández, M. L. (2014). Removal of methyl parathion and coumaphos pesticides by a bacterial consortium immobilized in *luffa cylindrica*.

ANEXOS

ANEXO 1

Análisis de Varianza de las dosis del catalizador aplicados al efluente del laboratorio químico.

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN				
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Fe (II): 10 mg/l	3	58	19,33	2,33
Fe (II): 20 mg/l	3	180	60	1
Fe (II): 40 mg/l	3	121	40,33	4,33

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	2481,56	2	1240,78	485,52	2,32E-07	5,14
Dentro de los grupos	15,33	6	2,56			
Total	2496,89	8				

ANEXO 2

Análisis de Varianza de las dosis del agente oxidante aplicados al efluente del laboratorio químico.

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN				
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
H ₂ O ₂ : 2 ml	3	22	7,33	2,33
H ₂ O ₂ : 5 ml	3	180	60	1
H ₂ O ₂ : 8 ml	3	154	51,33	2,33

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	4784,89	2	2392,44	1266,59	1,32E-08	5,14
Dentro de los grupos	11,33	6	1,89			
Total	4796,22	8				

ANEXO 3

Análisis de Varianza de las dosis del agente oxidante aplicados al efluente de la industria textil.

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
H ₂ O ₂ : 150mM	3	113	37,67	1,33
H ₂ O ₂ : 200mM	3	173	57,67	1,33
H ₂ O ₂ : 250mM	3	68	22,67	6,33

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	1850	2	925	308,33	8,95E-07	5,14
Dentro de los grupos	18	6	3			
Total	1868	8				

ANEXO 4

Análisis de Varianza de las dosis del catalizador aplicados al efluente de la industria textil.

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN				
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Fe (II): 0,9 mM	3	58	19,33	2,33
Fe (II): 1.8 mM	3	173	57,67	1,33
Fe (II): 3.6 mM	3	107	35,67	2,33

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	2220,22	2	1110,11	555,06	1,55E-07	5,14
Dentro de los grupos	12	6	2			
Total	2232,22	8				

ANEXO 5

CALCULO PARA LA DOSIS DE Fe(II) PRESENTES EN SULFATO DE HIERRO HEPTAHIDRATADO. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Efluente del laboratorio de análisis químico

$$20 \frac{mg Fe (II)}{L} \times \frac{1 g}{1000 mg} \times \frac{1 mol Fe}{55,85 g Fe} \times \frac{1 mol FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1 mol Fe} \times$$

$$\frac{278.05 g FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1 mol FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 0.0995 g FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

Efluente de la industria Textil

$$1.8 \frac{mM Fe (II)}{L} \times \frac{1 mM FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1 mM Fe (II)} \times \frac{1 mol FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1000 mM FeSO_4 \cdot 7H_2O} \times$$

$$\frac{278.05 g FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1 mol FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 0.5005 g FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

ANEXO 6

CALCULO DEL COSTO PARA EL AJUSTE DE PH CON HIDRÓXIDO DE SODIO AL 32%.

$$\frac{m_{NaOH}}{V_{Sol.NaOH\ 1M}} = \frac{1\ mol\ NaOH}{1\ Litro} \times \frac{40\ g\ NaOH}{1\ mol\ NaOH} \times \frac{1\ L}{1000\ ml}$$

$$= 0,04\ g\ NaOH\ puro/ml\ NaOH\ puro$$

Para el efluente del laboratorio de análisis químico:

$$\frac{Costo\ (USD)}{Vol.\ m^3} = \frac{3,5\ ml\ NaOH}{1\ L\ muestra} \times \frac{0,04\ g\ NaOH}{1\ ml\ Sol} \times \frac{100\ g\ NaOH\ 32\%}{32\ g\ NaOH} \times \frac{0,56\ USD}{Kg\ 32\%} \times \frac{1\ Kg}{1000\ g}$$

$$\times \frac{1000\ L}{1\ m^3} = 0,24\ USD/m^3$$

Para el efluente de la Industria Textil:

$$\frac{Costo\ (USD)}{Vol.\ m^3} = \frac{2,3\ ml\ NaOH}{1\ L\ muestra} \times \frac{0,04\ g\ NaOH}{1\ ml\ Sol} \times \frac{100\ g\ NaOH\ 32\%}{32\ g\ NaOH} \times \frac{0,56\ USD}{Kg\ 32\%} \times \frac{1\ Kg}{1000\ g}$$

$$\times \frac{1000\ L}{1\ m^3} = 0,17\ USD/m^3$$

ANEXO 7

CALCULO DEL COSTO PARA EL AJUSTE DE PH CON ACIDO SULFÚRICO AL 40%.

$$\frac{m \text{ H}_2\text{SO}_4}{V_{\text{Sol. H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}}} = \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ Litro}} \times \frac{98,08 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} = 0,09 \text{ g/ml}$$

$$\frac{\text{Costo (USD)}}{\text{Vol. m}^3}$$

$$= \frac{2 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}}{1 \text{ L muestra cruda}} \times \frac{0,09 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ puro}}{1 \text{ ml Solución}} \times \frac{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 40 \%}}{40 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ puro}} \times$$

$$\frac{0,77 \text{ USD}}{\text{Kg H}_2\text{SO}_4 \text{ 40\%}} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 0,34 \text{ USD/m}^3$$

ANEXO 8

CALCULADOR DE COSTOS POR APLICACIÓN DE SULFATO DE HIERRO HEPTAHIDRATADO.

Cálculo Costos Mensuales por Aplicación de Sulfato Ferroso		
Descripción	Valor	Unidades
	1,8	mM FeSO ₄
Peso Molecular FeSO ₄	151,9	g/mol
Volumen de FeSO ₄ /volumen de muestra cruda	273,4	mg FeSO ₄ /l cruda
Costo FeSO ₄	2	USD/kg FeSO ₄
Costo por volumen de muestra cruda	0,55	USD/m ³ cruda

$$\frac{1.8 \text{ mmol FeSO}_4}{\text{l agua cruda}} \times \frac{151,9 \text{ mg FeSO}_4}{1 \text{ mmol FeSO}_4} = 273,4 \frac{\text{mg FeSO}_4}{\text{l agua cruda}}$$

$$\frac{\text{USD } 2}{1 \text{ kg FeSO}_4} \times \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \times 273,4 \frac{\text{mg FeSO}_4}{\text{l agua cruda}} \times \frac{1000 \text{ l}}{1 \text{ m}^3}$$

$$= \text{USD } 0,54 / \text{m}^3 \text{ agua cruda}$$

