

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas



TRABAJO FINAL DE LA MATERIA INTEGRADORA

**“Pruebas y método para la degradación de residuos
líquidos contaminantes procedentes de la producción de
diluyentes y químicos industriales”**

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

Ana Susana Angueta Proaño

Mario Enrique Albarracín Bonilla

GUAYAQUIL-ECUADOR

Año: 2017

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser el motor de nuestra vida, iluminándonos y bendiciéndonos cada día para poder cumplir nuestras labores diarias

A nuestra familia, en especial a nuestros padres por brindarnos ánimo, fuerza, valor, amor diario logrando siempre impulsar nuestros planes.

A los profesores del transcurso de la carrera universitaria, por compartir su conocimiento, enseñar con paciencia y esfuerzo logrando dejar su legado en cada uno de sus estudiantes. En especial al Dr. Francisco Torres Andrade por su apoyo, ayuda y confianza en el transcurso del proyecto.

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido desarrollado en la presente propuesta de la materia integradora corresponde exclusivamente al equipo conformado por:

Ana Susana Angueta Proaño

Mario Enrique Albarracín Bonilla

y al patrimonio intelectual del mismo a la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas (FCNM) de la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

Ana Susana
Angueta Proaño

Mario Enrique
Albarracín Bonilla

RESUMEN

La necesidad de desarrollar soluciones técnicas capaces de remediar aguas industriales contaminadas, o que permitan su reutilización, ha enfocado esfuerzos de investigación hacia la implantación de nuevos tratamientos o, a su vez, la intensificación de los ya existentes.

El proyecto se ejecutó para lograr la mineralización de la materia contaminante presente en el agua residual que proviene de una empresa de diluyentes y químicos industriales; aplicando un pretratamiento de desorción (aireación), y a su vez de coagulación-floculación en la etapa final; y el otro proceso es el de oxidación avanzada Foto-Fenton, el cual se basa en la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), especie con un elevado potencial de oxidación mediante la combinación de un agente oxidante peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con un catalizador de (Fe^{2+}) en presencia de luz UV.

El estudio consistió primero en la caracterización del agua, entonces fue necesario llevar a cabo una investigación exhaustiva sobre los métodos para conseguir la degradación de los componentes tóxicos presentes en el agua, para el pretratamiento de aireación se usaron dos bombas de pecera y se dejó airear por 48 horas. El proceso Foto-Fenton se ejecutó en un reactor UV, este era un sistema experimental que consistía en una caja de cartón cubierta en su interior con papel aluminio y dentro adheridas 4 lámparas UV, además debajo de este se colocaba una placa caliente que era el sistema de agitación, entonces se colocaba un vaso plástico con la muestra y el agitador magnético dentro del mismo, se encendían las lámparas una vez que se había agregado el Sulfato Ferroso dentro de la muestra y luego cada 5 minutos la dosis respectiva de peróxido de hidrógeno hasta el tiempo total establecido. Luego de este proceso se filtró para separar los lodos y posteriormente se precipitó el hierro, y finalmente se realizó la coagulación-floculación usando Hidroxicloruro de Aluminio (PACL).

Se realizaron todas las pruebas experimentales necesarias hasta obtener los mejores resultados, en este caso fueron 4 pruebas del proceso Foto-Fenton con variaciones en las dosis de los reactivos, y luego de obtener los resultados se replicó 5 veces la que menos valor de DQO y COT arrojó, con el objetivo de minimizar errores y presentar valores finales con poca variabilidad.

El método aplicado logró disminuir las concentraciones del DQO y COT del efluente a tratar en 96.21% y 92.77% respectivamente.

Palabras clave: Aguas industriales, Proceso Foto-Fenton, Aireación, Coagulación-floculación, DQO, COT

ABSTRACT

The need to development technical solutions capable of remediating contaminated industrial wastewater, or allowing its reuse, has focused research efforts towards the implementation of new treatments or the intensification of existing ones.

It is intended to develop an effective alternative for the mineralization of the contaminating matter present in the wastewater from a company of industrial chemicals and diluents; using a pre-treatment of desorption (aeration), and coagulation-flocculation in the final stage; and the other process is the advanced oxidation Photo-Fenton, which is based on the generation of hydroxyl radicals ($\text{OH}\cdot$), a species with a high oxidation potential by combining a hydrogen peroxide oxidizing agent (H_2O_2) with a Catalyst (Fe^{2+}) in the presence of UV irradiation.

First the study consisted in the water characterizing, then an exhaustive investigation was carried out on the methods to obtain the degradation of the toxic components present in the water, for the aeration pretreatment, two fish tank pumps were used and it was allowed to air for 48 hours. Photo-Fenton process, was performed in a UV reactor, this, an experimental system consisting of a cardboard box covered with aluminum and 4 UV lamps stick on it , and a hot plate was underneath it, this was the agitation system, then a plastic cup was collocated inside the cardboard box with the sample and the magnetic stirrer, the lamps were switch on once the ferrous sulfate had been added inside the sample and then every 5 minutes the respective dose of hydrogen peroxide until the establish total time . After this process, it was filtered to separate the sludge and the iron was precipitated, and finally the coagulation-flocculation was performed using Aluminium Chlorohydrate (ACH).

All necessary experimental tests were executed until obtaining the best results, in this case 4 Photo-Fenton test process were carry out with variations in the doses of the reagents, and after obtaining the results, using the less COD and COT results to replicated 5 times, with the objective of minimizing errors and presenting final values with less variability.

The applied method was able to reduce the COD and COT concentrations of the effluent to be treated in 96, 22% and 92.77%, respectively.

Keywords: *Industrial Wastewater, Photo-Fenton process, Aeration, Coagulation-flocculation, COD, COT.*

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	IV
ABSTRACT	VI
ABREVIATURAS.....	XI
SIMBOLOGÍA.....	XII
ÍNDICE DE TABLAS	XV
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Descripción del problema.....	3
1.2. Justificación	5
1.3. Objetivos.....	6
1.3.1. Objetivo General.	6
1.3.2. Objetivos específicos.....	6
1.4. Hipótesis	6
1.5. Situación actual del agua en Latinoamérica y Ecuador	7
1.6. Las Aguas Residuales Industriales	8
1.6. Origen de las aguas residuales del estudio	10
1.6.1. Proceso de Producción	10
1.7. Tratamientos para las Aguas Residuales Industriales	13
1.7.1. Tratamiento físico-químico	15
1.7.1.1. Coagulación-Floculación.....	15
1.7.1.1.1. Coagulantes Utilizados	17
1.7.2. Procesos de oxidación avanzada.....	20
1.7.2.1. Fenton como un proceso de oxidación avanzada	21
1.7.2.1.1. Proceso Fenton a nivel industrial	23
1.7.2.2. Proceso Foto-Fenton	24
1.7.2.2.1. Parámetros que influyen en el proceso Foto- Fenton.	26

2. Metodología Experimental.....	29
2.1 Técnicas analíticas	29
Fuente: Elaboración propia	29
2.1.1. Reactivos y materiales empleados.....	29
2.1.1.1. pH	29
2.1.1.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	30
2.1.1.3. Carbón Orgánico Total (COT)	30
2.1.2. Fundamentos Básicos de los métodos de análisis empleados.....	31
2.1.2.1. pH	31
2.1.2.1.1. Método electrométrico SM 4500-H+	31
2.1.2.2. Demanda química de oxígeno (DQO).....	33
2.1.2.2.1. Método de reflujo cerrado o colorimétrico estándar 4220 D.....	33
2.1.2.2.3. El carbono orgánico total (COT)	35
2.2. Técnica Experimental	37
2.2.1. Materiales y Reactivos usados en cada proceso	37
2.2.1.1. Pretratamiento Desorción (Aireación)	37
2.2.1.2. Foto-Fenton.....	38
2.2.1.3. Coagulación- Floculación.....	40
2.2.2. Procedimiento Experimental.....	41
2.2.2.1. Caracterización del efluente.....	41
2.2.2.2. Pretratamiento aplicando desorción (aireación)	42
2.2.2.3. Evaluación de la dosis Fenton óptima	43
2.2.2.3.1. Elección de la dosis de referencia.	43
2.2.2.3.2. Dosis de reactivos Foto- Fenton.....	44
2.2.2.4. Procedimiento de la Prueba Foto-Fenton.....	46
2.2.2.5.1. Procedimiento de la Coagulación-floculación.....	48
2.2.2.6. Pruebas adicionales.....	48
2.2.2.7. Diagrama del proceso.....	49

3.	RESULTADOS.....	51
3.1.	Pretratamiento desorción (aireación).....	51
3.2.	Descripción de las pruebas Foto-Fenton.....	52
3.2.1.	Prueba Foto-Fenton 1.....	52
3.2.2.	Prueba Foto-Fenton 2.....	53
3.2.3.	Prueba Foto-Fenton 3.....	55
3.2.4.	Prueba Foto-Fenton 4.....	56
3.3.	Comparaciones de los Resultados Foto-Fenton y Aireación.....	58
3.4.	Resultados tratamiento coagulación- floculación.....	60
3.5.	Réplicas de la prueba 4.1 MIXTA 1.....	61
3.5.1	Prueba 4.1 MIXTA 2.....	62
3.5.2.	Prueba 4.1 MIXTA 3.....	63
3.5.3.	Prueba 4.1 MIXTA 4.....	64
3.5.4.	Prueba 4.1 – MIXTA 5.....	65
3.6.	Resultados de las réplicas de 4.1 MIXTA 1.....	66
3.6.1	Análisis estadístico de la prueba 4.1 MIXTA 1.....	66
3.7.	Pruebas adicionales.....	69
4.	Discusión y Conclusiones.....	72
4.1.	Análisis de Resultados.....	72
4.2.	Conclusiones.....	75
4.3.	Recomendaciones.....	77
	Bibliografía.....	79

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
DQO	Demanda Química de Oxígeno
COT	Carbono Orgánico Total
DBO	Demanda Bioquímica de oxígeno
PAO's	Procesos de oxidación avanzada
PACL	Hidroxiclورو de Aluminio o Policloruro de Aluminio
CPPS	Comisión Permanente del Pacífico Sur
SENAGUA	Secretaría nacional del agua
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
FLACSO	Facultad Latinoamericana de Ciencias
INEC	Instituto nacional de estadística y censos
FEM	Fuerza electromotriz
Kps	Producto de solubilidad

SIMBOLOGÍA

m	Metros
mm	Milímetros
m ²	Metros cúbicos
cm ³	Centímetros cúbicos
s	Segundos
min	Minutos
mg	Miligramos
l	Litros
pH	Potencial de Hidrógeno
OH ⁻	radical hidroxilo
H ₂ O ₂	peróxido de hidrógeno
Fe ²⁺	Ion ferroso
Fe ³⁺	Ion férrico
H ⁺	Ion Hidrógeno
O ₂	Oxígeno diatómico
H ₂ O	Oxido de hidrógeno
µm	Micrómetro
ppm	Partes por millón
ml	Milímetros
°C	Grados centígrados
CO ₂	Dióxido de carbono
h	Horas
kPa	Kilopascal
v	Voltios
Hz	Hertz
W	Watts
M	Molar
g	Gramos
%	Porcentaje
nm	Nanómetros

ÍNDICE DE GRÁFICOS/ FIGURAS

Gráfico 1.1.	Encuesta de Información Ambiental Económica en Empresas – Privadas.....	4
Gráfico 1.2.	Encuesta de Información Ambiental Económica en Empresas – Públicas.....	4
Figura 1.1.	Diagrama del Proceso de Producción.....	12
Figura 1.2.	Intervalos de aplicación de diferentes tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuestos orgánicos.....	14
Figura 1.3.	Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.....	21
Figura 1.4.	Esquema Industrial del Proceso Fenton.....	24
Figura 1.5.	Mecanismo de reacción Foto-Fenton en la generación de radicales hidroxilo.....	25
Figura 2.6.	pH metro Sartorius PB-11.....	29
Figura 2.7.	Sistema de electrodos del pH metro Sartorius P-11.....	30
Figura 2.8.	Escala de pH indicando acidez, neutralidad y alcalinidad.....	31
Figura 2.9.	Analizador de COT Shimadzu modelo TOC-V CSN.....	36
Figura 2.10.	Diagrama del reactor UV, con especificaciones de sus dimensiones.....	39
Figura 2.11.	Sistema experimental Foto-Fenton.....	40
Figura 2.12.	Sistema de filtración.....	42
Figura 2.13.	Sistema de desorción.....	43
Figura 2.14.	Diagrama final del proceso.....	49
Gráfico 3.3.	Curva temperatura vs. volumen de H ₂ O ₂ añadido de la prueba 1.....	53

Gráfico 3.4.	Curva temperatura vs. volumen de H ₂ O ₂ añadido de la prueba 2.....	54
Gráfico 3.5.	Curva temperatura vs. volumen de H ₂ O ₂ añadido de la prueba 3.....	56
Gráfico 3.6.	Curva temperatura vs. volumen de H ₂ O ₂ añadido de la prueba 4.....	58
Gráfico 3.7.	Reducción del DQO y COT de las diferentes pruebas realizadas.....	59
Gráfico 3.8.	Variación de la DQO con respecto a la concentración de Fe ²⁺ y H ₂ O ₂	60
Gráfico 3.9.	Curva temperatura vs. volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 primera réplica.....	62
Gráfico 3.10.	Curva temperatura vs. volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 segunda réplica.....	63
Gráfico 3.11.	Curva temperatura vs. volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 tercera réplica.....	64
Gráfico 3.12.	Curva temperatura vs. volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 cuarta réplica.....	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Porcentaje del Tratamiento de Aguas Residuales por País.....	8
Tabla 1.2	Clasificación del tamaño de partículas.....	15
Tabla 2.3.	Técnicas analíticas para medición de los parámetros de calidad del efluente.	29
Tabla 2.4.	Materiales utilizados para la desorción (aireación).....	37
Tabla 2.5.	Especificaciones de las bombas aireadoras.....	37
Tabla 2.6.	Reactivos utilizados en el proceso Foto-Fenton.....	38
Tabla 2.7.	Materiales utilizados en el proceso Foto-Fenton.....	38
Tabla 2.8.	Reactivos utilizados en el proceso Coagulación- Floculación.....	40
Tabla 2.9.	Materiales utilizados en el proceso Coagulación- Floculación.....	41
Tabla 2.10.	Parámetros del efluente.....	41
Tabla 2.11.	Descripción de pruebas Foto-Fenton.....	45
Tabla 2.12.	Concentraciones de las pruebas Foto-Fenton.....	45
Tabla 3.13.	Resultados de la muestra tras el proceso de desorción.....	51
Tabla 3.14.	Porcentaje de remoción del DQO y COT con respecto al efluente.....	51
Tabla 3.15.	Parámetros de la prueba 1.....	52
Tabla 3.16.	Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 1.....	52
Tabla 3.17.	Parámetros de la prueba 2.....	53
Tabla 3.18.	Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 2.....	54
Tabla 3.19.	Parámetros de la prueba 3.....	55

Tabla 3.20.	Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 3.....	55
Tabla 3.21.	Parámetros de la prueba 4.....	56
Tabla 3.22.	Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 4.....	57
Tabla 3.23.	Resultados de las 4 pruebas reflejadas en los parámetros medidos	58
Tabla 3.24.	Porcentaje de remoción de las pruebas Foto-fenton con respecto al agua aireada.....	59
Tabla 3.25.	Porcentaje de remoción del DQO y COT de las pruebas foto Fenton con respecto al efluente	59
Tabla 3.26.	Resultados de la 4 prueba luego de floculación-coagulación.....	60
Tabla 3.27.	Porcentajes de remoción de coagulación-floculación con respecto a la prueba Foto-Fenton 4.....	60
Tabla 3.28.	Porcentaje de remoción del DQO y COT de la coagulación-floculación con respecto al efluente.....	61
Tabla 3.29.	Porcentajes de remoción de prueba 4.1 MIXTA 1 con respecto al efluente.....	61
Tabla 3.30.	Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 – primera réplica.....	62
Tabla 3.31.	Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 – segunda réplica.....	63
Tabla 3.32.	Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 – tercera réplica.....	64
Tabla 3.33.	Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H ₂ O ₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 – cuarta réplica.....	65
Tabla 3.34.	Resultados de los parámetros de la prueba 4.1 MIXTA 1 y de sus 4 réplicas.....	66
Tabla 3.35.	Media de los parámetros finales de las réplicas de la prueba 4.1 MIXTA 1.....	68
Tabla 3.36.	Resultados finales de la prueba MIXTA FINAL.....	68

Tabla 3.37.	Porcentaje de remoción del DQO y COT por tratamiento.....	69
Tabla 3.38.	Resultados de pruebas las adicionales.....	70
Tabla 3.39.	Porcentaje de remoción del DQO y COT con respecto al agua aireada.....	70
Tabla 3.40.	Porcentaje de remoción del DQO y COT con respecto al efluente.....	70

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El agua residual que proviene de empresas que fabrican químicos industriales, (la mayoría con aplicaciones en el tratamiento de hidrocarburos) y también diluyentes contienen materia orgánica, compuestos recalcitrantes con elevados índices de demanda química de oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de oxígeno (DBO), Carbono orgánico total (COT) y toxicidad, etc. Los contaminantes refractarios y de otro tipo pueden ser inmensamente perjudiciales para el medio ambiente si están inadecuadamente dispuestos. Las regulaciones ambientales han manifestado su creciente preocupación sobre la liberación de efluentes contaminados, por esta razón los entes reguladores son más estrictos con las industrias que producen este tipo de aguas residuales. Por tal motivo se ha convertido en un área de intensa investigación aquella que esté orientada a la reducción de los contaminantes del efluente industrial. (Tchobanoglous, Burton y Stensel, 2003).

Los procesos avanzados de oxidación (PAO's) utilizando radicales hidroxilo o sulfato potentes como agente oxidante principal se propusieron por primera vez en la década de 1980 para el tratamiento de agua potable. (Fenton, 1894). Posteriormente los PAO's se aplicaron con éxito en el campo del tratamiento de aguas residuales, con el objetivo de convertir contaminantes tóxicos y recalcitrantes en subproductos biodegradables, eliminar el color o llegar a la mineralización completa de los contaminantes orgánicos.

Dentro del grupo de PAO's, se encuentra el proceso Fenton, este se puede realizar también en presencia de luz acelerando la degradación de los compuestos a tratar. Consiste en utilizar reactivos por lo general peróxido de hidrógeno y sales de hierro en un medio ácido ($\text{pH} \leq 3,0$) donde se deben considerar algunos factores como el tiempo de reacción, relación $[\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}]$ y la temperatura. El tratamiento físico-químico puede usarse junto a este proceso, uno de los más utilizados es la coagulación-floculación. (Yang Deng & Renzun Zhao, 2015)

1.1. Descripción del problema

Las descargas de aguas residuales de origen industrial representan un riesgo y es un factor de alta preocupación en los países de la región, debido a que parte de estos efluentes contaminan importantes recursos hídricos. Según la Comisión Permanente del Pacífico Sur la región se caracteriza por un número considerable de industrias cuyos efluentes tienen materia orgánica, inorgánica, metales pesados, radiactividad, ácidos, bases, altas temperaturas y estos ingresan al mar ya sea de forma directa o indirecta a través de los ríos y mares contaminando de esta forma el medio ambiente. (CPPS, 2010)

En la actualidad se ha creado la necesidad desarrollar tratamientos eficientes para el adecuado manejo de las aguas residuales, dándole la debida relevancia para el desarrollo de la vida. Diversos expertos profesionales y científicos alrededor del mundo buscan exhaustivamente métodos para retirar los contaminantes del agua antes de su vertido final o, en su defecto, convertirlos en productos inocuos para el medio ambiente.

En Ecuador se estima que el volumen de descarga total es aproximadamente más de 55.2 millones de metros cúbicos/año de aguas residuales industriales, y como ya se mencionó anteriormente la mayoría no reciben ningún tipo de tratamiento; a continuación, se presentan datos estadísticos relacionados al tema. (SENAGUA, 2011)

De acuerdo al Instituto Nacional de Estadísticas y censos (INEC) en el Ecuador el 8,1% de las empresas privadas realizaron tratamiento de agua residual, siendo las empresas Manufactureras las que más tratamiento de agua residual realizan, esta información es en base a las estadísticas presentadas por el INEC en el año 2013; sin embargo, el 91.9% de las empresas privadas no ejecutan ningún tratamiento a sus aguas residuales. (INEC, 2013)

Empresas que Cuentan con Tratamiento De Agua Residual (Porcentaje)

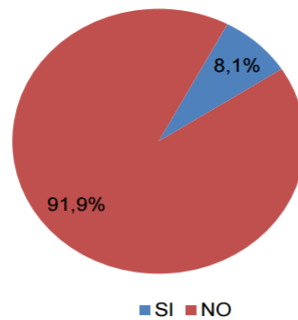
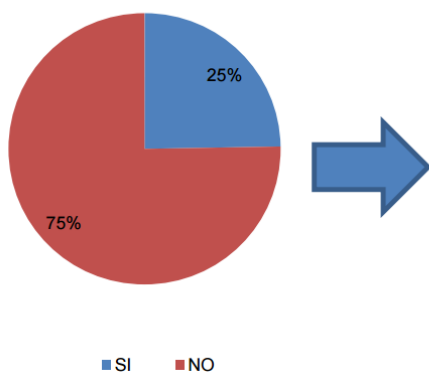


Gráfico 1.1. Encuesta de Información Ambiental Económica en Empresas – Privadas

Fuente: INEC,2013

Según el INEC para el caso de las empresas públicas es del 25% las cuales realizaron tratamiento de sus aguas residuales, siendo las empresas del sector suministro de electricidad quien más lo realiza, y el 75% restante no cuenta con el tratamiento

Empresas que Cuentan con Tratamiento De Agua Residual (Porcentaje)



Empresas que Cuentan con Tratamiento De Agua Residual (Porcentaje)

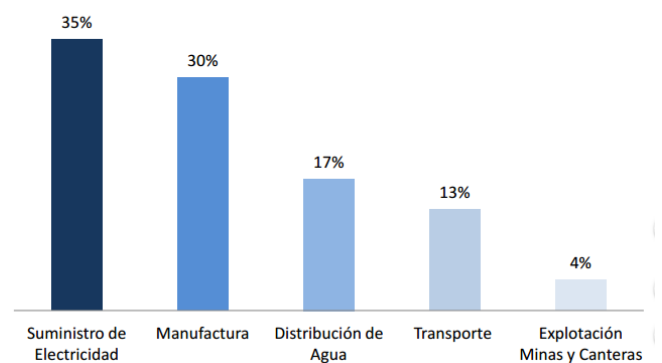


Gráfico 1.2. Encuesta de Información Ambiental Económica en Empresas - Públicas

Fuente: INEC,2013

Debido a las estadísticas previamente mencionadas es necesario identificar las características de las aguas residuales con el propósito de tratarlas y así lograr cumplir con los parámetros establecidos por la norma técnica pertinente, entonces es importante la investigación exhaustiva de métodos que logren eliminar estos compuestos tóxicos y peligrosos que generan contaminación del medio ambiente y también potenciales riesgos para la salud.

1.2. Justificación

La calidad y disponibilidad del agua es un desafío constante que enfrenta la sociedad alrededor del mundo. En los últimos años, se detectan cada vez más contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales industriales, en las aguas superficiales y subterráneas. La presencia de estos compuestos orgánicos representa una amenaza grave para la salud pública, ya que la mayoría de ellos son tóxicos, perturbadores del sistema endocrino, mutágenos o potencialmente cancerígenos para los seres humanos, los animales y la vida acuática en general. Muchos contaminantes orgánicos se consideran tóxicos y perjudiciales incluso cuando están presentes en concentraciones muy bajas. Además, existe una gran cantidad de contaminantes orgánicos que no pueden eliminarse aplicando métodos convencionales de separación física o no pueden degradarse por procesos biológicos debido a la naturaleza recalcitrante de los contaminantes presentes.

Por lo tanto, se ha creado la necesidad de explorar e implementar nuevos métodos de tratamiento para las aguas residuales. La principal manera de eliminar los contaminantes de las aguas residuales es mediante la combinación de diferentes métodos de tratamiento en un único sistema de tratamiento de aguas residuales. En algunos casos se requiere la combinación de métodos físicos y químicos para lograr una alta eficiencia en la degradación de los contaminantes. (Benatti & Granhen, 2012)

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General.

- Elaborar la metodología para conseguir la degradación de los compuestos contaminantes tóxicos presentes en las aguas residuales aplicando los procesos Foto-Fenton, desorción y coagulación-floculación.

1.3.2. Objetivos específicos.

- Investigar distintos métodos para lograr la degradación de compuestos orgánicos peligrosos.
- Aplicar el método de coagulación-floculación para el tipo de agua del estudio.
- Realizar pruebas de desorción para la eliminación de compuestos volátiles presentes en el agua.
- Encontrar la dosis efectiva de reactivos para el proceso Foto-Fenton.
- Ejecutar las pruebas experimentales que se requieran para el proceso Foto-Fenton
- Elaborar un diagrama de procesos para la metodología propuesta.

1.4. Hipótesis

La aplicación del método propuesto para la mineralización de compuestos presentes en el agua a tratar provocará la disminución del 85% del DQO y COT.

1.5. Situación actual del agua en Latinoamérica y Ecuador

El agua es un derecho y una responsabilidad de todos los seres humanos que posee valor económico, social y ambiental.

Mientras que la población del mundo se triplicó en el siglo XX, el uso de recursos hídricos renovables se ha multiplicado por seis. Dentro de los próximos cincuenta años, la población mundial aumentará en otro 40 a 50%. Este crecimiento de la población junto con la industrialización y la urbanización ocasionará una creciente demanda de agua y tendrá graves consecuencias sobre el medio ambiente. (World Water Council, 2015).

América Latina es una de las regiones más ricas del mundo en recursos hídricos. Lamentablemente, sin embargo, aproximadamente 37 millones de personas no tienen acceso a un suministro seguro de agua potable y casi 110 millones de personas carecen de instalaciones sanitarias. Haití, República Dominicana, Nicaragua, Ecuador, Perú y Bolivia son países donde el agua potable es menos accesible, según Wambui Gichuri (2016), gerente de recursos hídricos del Banco Mundial para América Latina.

En América Latina, como en otros lugares, los gobiernos han sido la fuente de financiamiento para la infraestructura de aguas residuales. Sin embargo, se enfrentan problemas como los recursos limitados y la falta de inversión necesaria, restringiendo la capacidad de participación del gobierno. Para cerrar esta brecha, la financiación de los bancos de desarrollo y las instituciones multilaterales de crédito, como el Banco Mundial, han adquirido la debida importancia y relevancia en toda la región, especialmente porque los productos básicos mundiales han experimentado fuertes caídas de los precios, siendo estos un importante generador de ingresos para algunos países latinoamericanos. Por lo tanto, ahora se plantea que cada país elabore su plan de financiación con base en su propio contexto.

Los países que están desarrollando e invirtiendo en sistemas eficientes en el área del tratamiento de aguas residuales son Chile y Uruguay con un porcentaje mayor al 50%, el caso contrario, es el de Costa Rica, El Salvador, Guatemala, Honduras y Ecuador con un porcentaje menor al 10% en el desarrollo de tratamiento para aguas residuales. (Berger Sofia,2016).

Tabla 1.1. Porcentaje del Tratamiento de Aguas Residuales por País

Tratamiento de Aguas Residuales por País					
Menos del 10%	10% - 20%	20% - 30%	30% - 40%	40% - 50%	Más del 50%
Costa Rica	Argentina	Bolivia	Brazil	Nicaragua	Chile
	Paraguay	Colombia	México		Uruguay
Ecuador		Panamá	República Dominicana		
El Salvador		Perú			
Guatemala		Venezuela			
Honduras					

Fuente: Water World, 2016

En el Ecuador la norma que regula los límites de descarga, se encuentra bajo la ley general de gestión ambiental, en el TULSMA con el nombre de NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES: RECURSO AGUA. LIBRO VI ANEXO y fue creada con el objetivo de regular la descarga en los sistemas de alcantarillado; en la normativa también están los criterios de calidad del agua para varios usos y los procedimientos para medir estos parámetros en el agua. La norma establece que las empresas deben mantener un registro de los efluentes generados con los principales datos operativos relacionados a los mismos. (PNUMA, FLACSO, 2008)

1.6. Las Aguas Residuales Industriales

Las aguas residuales industriales son aquellas que provienen de cualquier actividad industrial en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utilice el agua, incluyéndose aguas de proceso, líquidos residuales y aguas de refrigeración. Los líquidos residuales son aquellos que se derivan de la fabricación de productos, siendo por lo general disoluciones de productos químicos.

Los cambios o alteraciones que se producen en la calidad inicial del agua pueden tener consecuencias graves, en el caso de procesos industriales, debido a la variedad de contaminantes tóxicos presentes en las aguas residuales que generan estas actividades. La contaminación de origen industrial produce, por tanto, un gran impacto ambiental al introducir diversos tipos de sustancias tóxicas que contiene materia orgánica, inorgánica, metales pesados, productos radiactivos y recalcitrantes a distintos vertidos acuosos.

De acuerdo a sus vertidos acuosos las industrias pueden clasificarse en cinco grandes grupos:

1. Industrias con efluentes principalmente orgánicos, como son las azucareras, conserveras, papeleras, lavanderías, farmacéuticas y las industrias que se dedican a la producción de alimentos.
2. Industrias con efluentes principalmente inorgánicos, como ciertas industrias que se dedican a explotaciones mineras y salinas, industrias de limpieza, recubrimiento de metales y algunas industrias químicas de base.
3. Industrias con efluentes orgánicos e inorgánicos, como las refinerías y petroquímicas, las coquerías, industrias químicas de base, aquellas que se dedican a la producción de fertilizantes y la industria textil.
4. Industrias con efluentes que contienen materias en suspensión, como las que realizan corte y pulido de minerales, lavaderos de mineral y carbón, así como también las industrias de laminación y colada.
5. Industrias con efluentes de refrigeración: En este grupo se tiene a las centrales térmicas y nucleares.

Por lo tanto, debido a las características de este tipo de vertidos, la estricta vigilancia de los índices de contaminación convencionales, como demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO₅), sólidos suspendidos, microorganismos patógenos y nutrientes, ha generado en los últimos años la

consideración específica y especial de ciertos contaminantes como los metales pesados, pesticidas, compuesto fenólicos, derivados de los halógenos, debido a que son considerados peligrosos por su alto grado de toxicidad, provocando graves problemas de carácter ambiental en las industrias con este tipo de efluentes. (Rodríguez, 2012)

1.6. Origen de las aguas residuales del estudio

1.6.1. Proceso de Producción

Las aguas residuales industriales del presente estudio provienen de una planta de producción ubicada en Guayaquil, vía a Daule, elabora dos tipos de productos bajo la modalidad de contrato de maquila, dichos productos tienen como base agua y aceite.

Es de interés la producción en base agua, debido a que esta genera las aguas residuales de proceso, cuyo volumen varía desde

La producción de estas sustancias se realiza en un tanque de capacidad de 5000 galones.

Durante la producción en base agua intervienen dos operarios, uno está encargado de la preparación de materias primas, mientras, el otro se dedica a formular las mezclas de las diferentes sustancias, el tiempo de duración del proceso de mezclado es de 45 minutos. Los materiales que se usan en el proceso productivo son:

Tanques de mezcla de 5000 gal

Embudos.

IBCs, de mezclado, tambores de 55 galones.

Tuberías de 3 pulgadas

En general esta planta produce 15 productos en base agua, originados de la mezcla de los diversos compuestos que importan. Estos se pueden separar en 6 grandes grupos (Angueta, 2016):

1. Inhibidores de corrosión: Es material que fija o cubre la superficie metálica, formando una película protectora evitando la reacción corrosiva.
 - Solubles en agua: Se los usa para prevenir la oxidación por periodos cortos de tiempo, tiene su aplicación como aditivos en fluidos de corte, o como inhibidores en el proceso final de lavado industrial.
 - Solubles en gas: En este caso tiene su uso específico proteger partes metálicas por donde se transporta el fluido, para esto los inhibidores se mezclan con el fluido de tratamiento(hidrocarburo).
2. Inhibidores de Escala. Su función principal es evitar la formación carbonato de calcio (CaCO_3), por ser considerado el depósito de incrustación más común encontrado en la producción de gas y petróleo.
3. Surfactantes: Se usan como agentes humectantes, desincrustantes, emulsionantes, detergentes para el lavado de los sedimentos presentes en el crudo.
4. Solventes mutuales: Se lo usa en el crudo para lavar los sedimentos, ayuda a solubilizar.
5. Biocidas: Se los utiliza para eliminar organismos aerobios y anaerobios.
6. Secuestrantes de oxígeno: Captan el oxígeno del ambiente con el objetivo de evitar la corrosión inducida por el mismo.

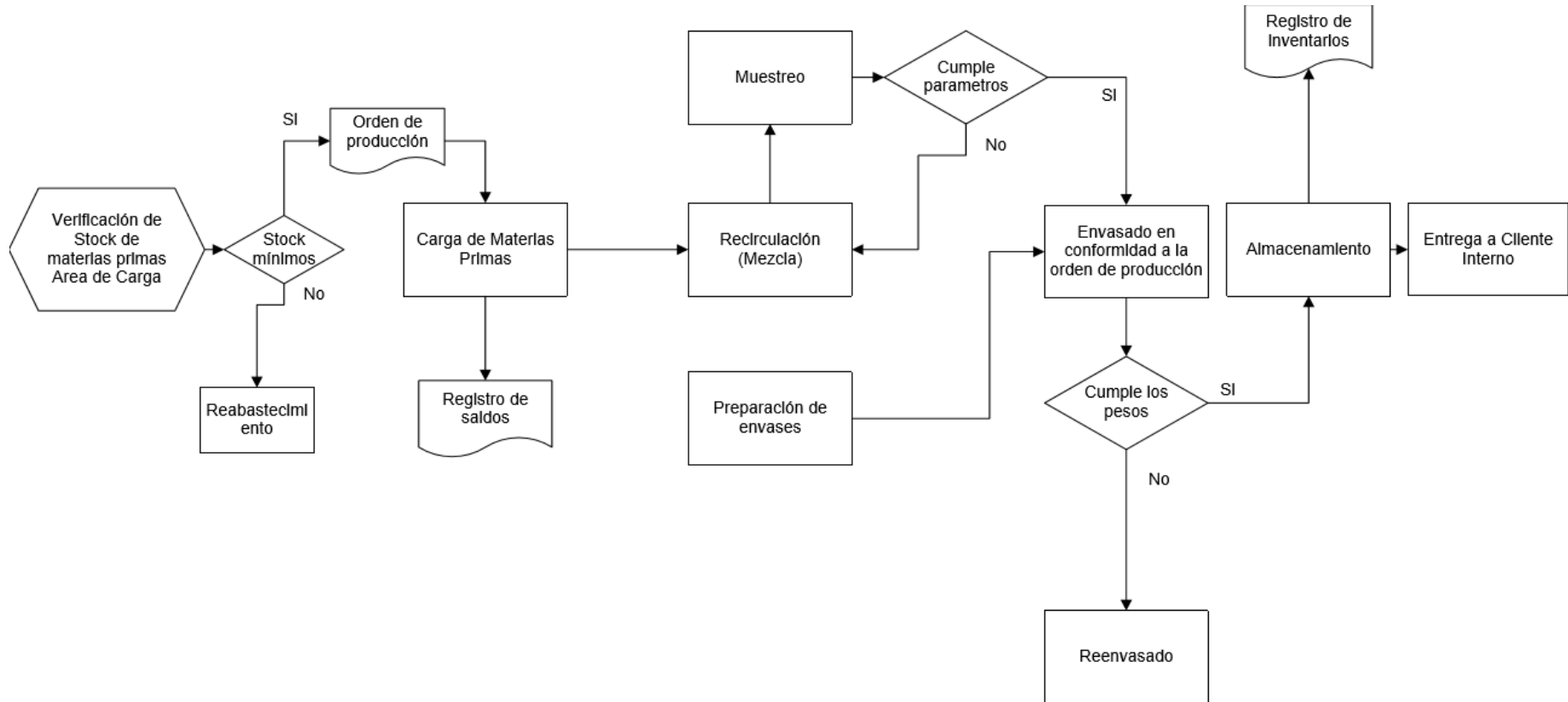


Figura 1.1. Diagrama del Proceso de Producción

Fuente: Angueta, 2016

1.7. Tratamientos para las Aguas Residuales Industriales

Los tratamientos a los que deben someter las aguas residuales industriales tienen que garantizar obligatoriamente la eliminación o recuperación del compuesto orgánico en el grado que requiera la normativa que regula la descarga de efluentes o caso contrario se puede reutilizar o recircular de la corriente para uso interno una vez que se hayan garantizado las condiciones mínimas de proceso. A continuación, se nombran diversas técnicas que pueden utilizarse para lograr los niveles máximos admisibles de los efluentes:

- Métodos no destructivos:
 - Desorción (stripping)
 - Adsorción (usando carbón activo y otros adsorbentes)
 - Extracción con disolventes
 - Tecnología de membranas (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración)

- Métodos destructivos:
 - Oxidación química:
 - Oxidación húmeda catalítica y no catalítica
 - Oxidación húmeda supercrítica
 - Procesos de oxidación avanzada
 - Incineración

 - Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)
 - Hidrogenación

En el área del tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos contaminantes, se ha estudiado la aplicación de las técnicas no destructivas como una etapa previa a la destrucción química de los mismos. El principal objetivo de los tratamientos destructivos es la mineralización de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua, sin embargo, este proceso puede resultar muy costoso, entonces se ha buscado una alternativa que consiste en la transformación de estos

contaminantes en sustancias biodegradables que no provoquen problemas de inhibición del crecimiento de biomasa en tratamientos biológicos tradicionales o caso contrario que permitan la descarga de los efluentes acuosos libres de compuestos peligrosos y tóxicos para el medio ambiente

La aplicación de un método u otro depende primordialmente de la concentración de los compuestos contaminantes y del caudal a tratar. En la Figura 1.2. se presentan, de manera cualitativa, los intervalos de aplicación más adecuados para los tratamientos destructivos. (Rodríguez, 2012)

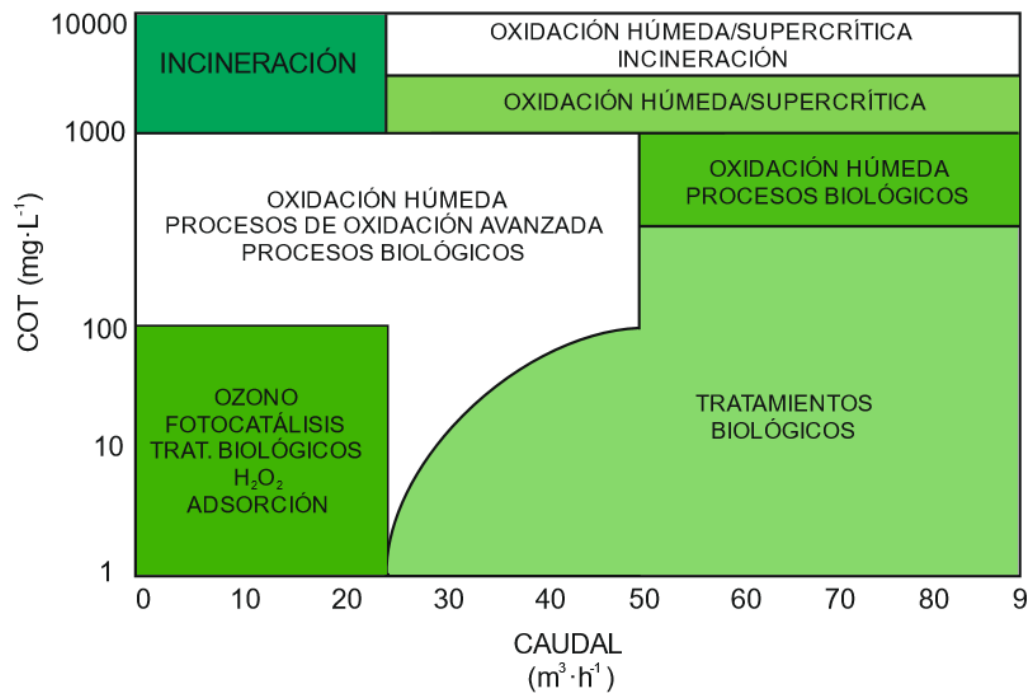


Figura 1.2. Intervalos de aplicación de diferentes tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuestos orgánicos

Fuente: Hancock, 1999

1.7.1. Tratamiento físico-químico

1.7.1.1. Coagulación-Floculación

En el área de la depuración de aguas residuales industriales es común someter éstas a un tratamiento físico-químico que puede ser aplicado al comienzo, en medio o al final, siendo el más utilizado la coagulación-floculación.

De acuerdo a su naturaleza, las aguas residuales industriales pueden contener aceites, grasas, metales pesados, sustancias sólidas y materia en suspensión, este material tiene que ser removido, ya que provoca el deterioro de la calidad del agua al reducir la claridad (por ejemplo, causando turbidez o color), y eventualmente llevando compuestos tóxicos, adsorbidos en sus superficies. La separación de gran parte de la materia en suspensión se la efectúa por sedimentación o también por flotación, dependiendo de las densidades relativas del sólido y del agua.

Tabla 1.2. Clasificación del tamaño de partículas

Tamaño de Partícula (mm)	Clasificación	Ejemplos	Superficie total Área (m ² /cm ³)	Tiempo requerido para colocar 100 mm si la gravedad específica= 2.65
10 1 10 ⁻¹	Dispersión gruesa (visible al ojo desnudo)	Grava, arena gruesa, sustancias minerales, partículas precipitadas y floculadas, limo, macroplancton	6 x 10 ⁻⁴ 6 x 10 ⁻³ 6 x 10 ⁻²	0.1 s 1 s 13 s
10 ⁻² 10 ⁻³ 10 ⁻⁴ 10 ⁻⁵	Dispersión de partícula fina (visible bajo microscopio)	Sustancias minerales, partículas precipitadas y floculadas, limo, bacterias, plancton y otros organismos.	0.6 6 60 600	11 min 20 horas 80 días 2 años
10 ⁻⁶	Dispersión Coloidal (Submicroscópico)	Sustancias minerales, productos hidrolizados y precipitados, macromoléculas,	6000	20 años

		biopolímeros, virus.		
<10 ⁻⁶	Solución	Compuesto inorgánicos simples y compuestos, especies moleculares y poliméricas, polielectrolitos moleculares orgánicos, solutos no disociados		

Fuente: Bratby, 2006

La Tabla 2 clasifica según el tamaño de los materiales comunes presentes en aguas o aguas residuales. Las partículas menores de 10⁻⁵ mm pueden ser referidas como coloides y partículas menores que 10⁻⁶ mm como soluciones. Se puede observar que a cuando el tamaño decrece, el tiempo requerido para la sedimentación aumenta, hasta varios años para ciertas soluciones. Debido al tamaño muy pequeño, la única manera de asentarse y la separación subsiguiente es acercarse, hacer contactos y formar partículas más grandes, que pueden ser asentadas más fácilmente. Sin embargo, este procedimiento se ve obstaculizado debido a la carga homónima negativa que este material. Las fuerzas de repulsión electrostática impiden que las partículas se aproximen entre sí y la suspensión se caracteriza como estable; Por lo tanto, se requiere un periodo de tiempo largo para la sedimentación.

Con el fin de acelerar el tiempo de sedimentación, se requiere la desestabilización, lo que denota la importancia de la coagulación. La desestabilización se puede lograr con uno, o una combinación de dos o más de los siguientes mecanismos, después de la adición de un agente coagulante. (Crittenden, Trussel, Hand y Howe, 2005)

- 1) Compresión de la doble capa eléctrica.
- 2) Adsorción y neutralización de carga.
- 3) Adsorción y puente interpartículas.
- 4) Acoplamiento en precipitado (mediante el uso de la dosis excesiva de coagulante, "floculación de barrido").

Después de la desestabilización, la floculación promueve la agregación y la formación de flóculos, usualmente después de la adición de un agente floculante apropiado. Se pueden identificar dos tipos generales de floculación: la microfloculación (o floculación pericinética), en la que la agregación de partículas es provocada por el movimiento térmico de las moléculas fluidas (movimiento browniano) y la macrofloculación (floculación ortocinética), en la que la agregación de partículas es provocada por la inducción de gradientes de velocidad y la mezcla en la suspensión (Crittenden et al, 2005)

La coagulación-floculación se utiliza ampliamente durante el tratamiento del agua o de las aguas residuales. Las aplicaciones típicas son la eliminación / separación de coloides y partículas suspendidas, de materia orgánica natural o de iones metálicos. En el tratamiento de aguas residuales, las aplicaciones adicionales incluyen la eliminación de metales tóxicos, aniones (fosfatos), color, olor, etc

1.7.1.1.1. Coagulantes Utilizados

Los coagulantes son productos químicos que al mezclarse con el agua producen una reacción química con los componentes químicos presentes en esta, principalmente con la alcalinidad del agua para formar un precipitado voluminoso, muy adsorbente, constituido generalmente por el hidróxido metálico del coagulante que está siendo utilizado.

Se conoce que los reactivos químicos a los que se denominan coagulantes son típicamente usados en el proceso para la desestabilización de las partículas coloidales. Estos pueden ser los siguientes:

➤ Basados en Hierro:

- Sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$
- Cloruro férrico $FeCl_3$
- Sulfato ferroso $FeSO_4$

➤ Basados en Aluminio:

- Sulfato de Aluminio $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$
- Polihidroxiclорuro de aluminio $Al_n(OH_n)_m Cl_{3n-m}$
- Aluminato sódico $NaAlO_2$

➤ Basados en Calcio:

- Cloruro cálcico $CaCl_2$
- Hidróxido cálcico $Ca(OH)_2$

➤ Basados en magnesio:

- Cloruro de magnesio $MgCl_2$

Luego de que las partículas coloidales han sido desestabilizadas, están listas para unirse o agregarse. También se usan reactivos químicos formados por polímeros. Se presenta a continuación una lista de los mismos, clasificados dependiendo del monómero de partida y de su carga:

➤ No iónicos:

- Poliacrilamidas

- Polímeros del óxido de etileno

- Catiónicos:
 - Polietilenamina
 - Polimetacrilato
 - Copolímeros de acrilamida con grupos amonio cuaternarios

- Aniónicos:
 - Copolímero de acrilamida-acrilato
 - Poliacrilamida parcialmente hidrolizada
 - Polisulfónicos

Estos polímeros suelen usarse conjuntamente con los coagulantes, a excepción de casos especiales como el espesamiento de fangos orgánicos en los que se emplean polielectrolitos catiónicos, sin otra combinación posible.

Se puede observar de la clasificación anterior, que los coagulantes generalmente más utilizados para desestabilizar las partículas y producir flóculos se encuentran:

Sulfatos de aluminio, férrico y ferroso, aluminato de sodio, cloruros de aluminio y férrico, polielectrolitos (Como ayudantes de floculación). Sin embargo, los más utilizados son las sales de aluminio y de hierro; cuando se agregan estas sales al agua se producen una serie de reacciones muy complejas dando como resultado que los productos de hidrólisis sean más eficientes que los iones mismos; estas sales al reaccionar con la alcalinidad del agua producen hidróxidos de aluminio o hierro que son insolubles y forman los precipitados.

Un factor importante en el proceso de coagulación es el grado de agitación que se da al volumen de agua durante la adición del coagulante, esto determina si el proceso de coagulación es completo; si dicha agitación es desigual provoca que cierta porción de agua tenga mayor grado de concentración de coagulante que otra, puede ser poco o nada; por lo tanto la agitación debe ser uniforme e intensa cubriendo todo el volumen de agua, asegurando que toda la mezcla entre el agua

y el coagulante haya sido uniforme, produciéndose de esta forma la reacción química de neutralización de cargas correspondiente. Es importante tener en cuenta que una inadecuada mezcla rápida conlleva a un incremento de productos químicos, por lo tanto, esta se efectúa justo en el momento de la inyección de los productos dentro de la zona de fuerte turbulencia. (Metcalf y Eddy, 1997)

1.7.2. Procesos de oxidación avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada (PAO's) fueron definidos por (Glaze et al, 1987) como “aquellos procesos y tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio”.

Consiste en una familia de métodos en los que están incluidos todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo, la diferencia entre si radica por la forma en como generan el radical mencionado. En la figura 1.3. se puede observar la clasificación de los PAO's en dos grandes grupos, los procesos heterogéneos y homogéneos, diferenciándose aquellos que trabajan con un aporte externo de energía de aquellos que no lo emplean.

En general, se trata de procesos que utilizan reactivos como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ozono y especies de hierro, con factores como el pH (alrededor de 3), dosis de reactivos, temperatura, y tiempo de reacción son factores importantes en el proceso para lograr la descomposición de los contaminantes presentes en las aguas residuales industriales. (Rodríguez, 2012)

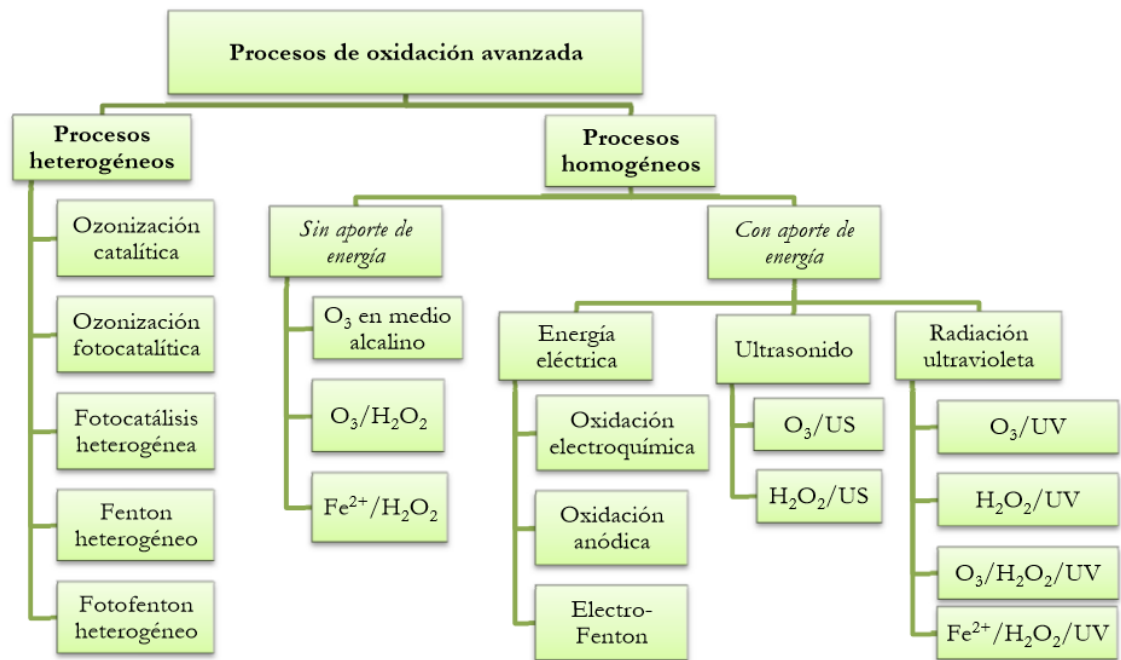


Figura 1.3. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada

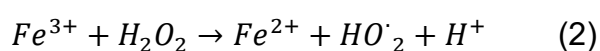
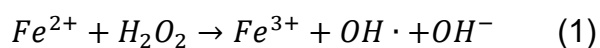
Fuente: Rodríguez, 2012

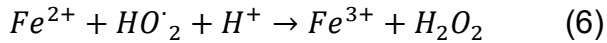
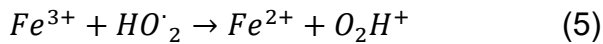
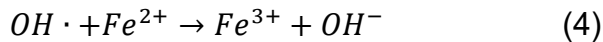
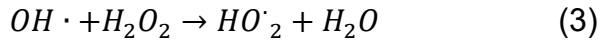
1.7.2.1. Fenton como un proceso de oxidación avanzada

El proceso Fenton consiste en tratar la carga contaminante con una combinación de H_2O_2 y FeSO_4 , generalmente este proceso consiste en ajustar el pH (condiciones ácidas), luego se produce la reacción de oxidación, neutralización y finalmente la coagulación para la precipitación.

Entre los metales que son capaces de activar el H_2O_2 y producir radicales hidroxilo en el agua, el hierro es el más utilizado. En el llamado proceso de Fenton, el reacciona H_2O_2 con Fe^{2+} para generar especies reactivas fuertes. Las especies reactivas producidas se conocen generalmente como radicales hidroxilo.

La química relacionada con Fenton para el tratamiento de agua y aguas residuales se ha discutido en detalle (Pignatello et al, 2006). Los mecanismos clásicos del proceso Fenton implican principalmente las siguientes reacciones:





OH · se genera a partir de la Ec. 1 a través de transferencia de electrones. Sin embargo, el radical OH · producido puede ser eliminado por cualquiera de los reactivos de Fenton como se muestra en las ecuaciones 2 y 3. Por lo tanto, la razón molar óptima de ion hierro a peróxido de hidrógeno necesita determinarse experimentalmente para minimizar el barrido no deseado. Aunque la ecuación 2 indica que el Fe³⁺ producido de la Ec. 1 puede reducirse a Fe²⁺, el hierro no puede ser un catalizador en el sistema de Fenton porque la constante de velocidad en la Ec. 2 es varios órdenes de magnitud menor que el de la Ec.1.

En consecuencia, Fe³⁺ forma lodo de hierro en condiciones típicas de tratamiento de aguas y aguas residuales. Los lodos deben ser eliminados por separado, aumentando así la complejidad del tratamiento y los costos de operación. Es de notar que la generación de radicales hidroxilo durante la reacción de Fenton es la más eficaz sólo a una condición de pH ácido.

Basado en el esquema del tratamiento clásico de Fenton, se proponen tres procesos de Fenton modificados, incluyendo el sistema Tipo-Fenton, el sistema Foto-Fenton y el sistema Electro-Fenton. En la reacción de Tipo-Fenton, el Fe²⁺ es reemplazado por ión férrico (Fe³⁺), es decir, la serie de reacciones en el sistema de Fenton se inician desde la Ec. 2, en el sistema de Tipo-Fenton, en lugar de la Eq. 1 en donde se empieza el tratamiento Fenton tradicional. En la reacción foto-Fenton, la irradiación UV se aplica con el sistema Fenton tradicional con el propósito principal de mejorar la reducción inducida por UV de Fe³⁺ disuelto a Fe²⁺. En la reacción electro-Fenton, uno o ambos reactivos Fenton pueden ser generados por métodos electroquímicos.

En el presente estudio, nos interesa estudiar la posibilidad de aplicación del proceso de oxidación de Foto-Fenton, como técnica de tecnología química avanzada, para la eliminación de los compuestos contaminantes orgánicos y otros recalcitrantes presentes en el agua residual de proceso de la industria antes mencionada. (Pignatello et al, 2006).

1.7.2.1.1. Proceso Fenton a nivel industrial

El proceso Fenton ha sido estudiado para su aplicación a nivel industrial para esto se necesita tener en consideraron algunos aspectos. Como primer punto el equipamiento necesario y adecuado para que tenga lugar la reacción (Figura 1.5.). Por lo general se inicia en un reactor principal donde tiene lugar el proceso de Fenton en modo discontinuo (modo Batch). El reactor Batch está compuesto por depósito no presurizado, el cual mantiene las condiciones atmosféricas, este consta de una serie de bombas externas para poder agregar el agente para el ajuste de pH (ya sea ácido o básico), dosificar el sulfato de hierro (II) y el peróxido de hidrógeno (35-50%) en disolución (Parag et al. 2004).

Es recomendable que dicho reactor esté provisto de una capa interna que lo proteja, debido que la reacción de Fenton es muy agresiva y puede ocasionar daño al reactor (corrosión). Este también debe estar constituido de una camisa exterior, por si fuera necesario reducir o aumentar la temperatura del reactor.

Es importante que la adición de los reactivos se lleve a cabo de acuerdo a lo siguiente: primero se agrega el agua residual junto con el ácido o la base para ajustar el pH, este debe ser añadido lentamente y con cuidado para no alterar la temperatura interna. Luego se añade el reactivo Fenton, previo a esto se debió calcular la cantidad óptima para el proceso. Esperar y controlar el tiempo de reacción adecuado para oxidar- degradar la mayor cantidad de compuestos presentes, después se traslada el agua residual a un tanque de neutralización para adicionar una base logrando de esta forma precipitar el hidróxido de hierro. Éste se hace coagular en un tanque de floculación usando un agente coagulante.

Finalmente, con las dos fases separadas se obtendrá un efluente tratado (Parag et al. 2004).

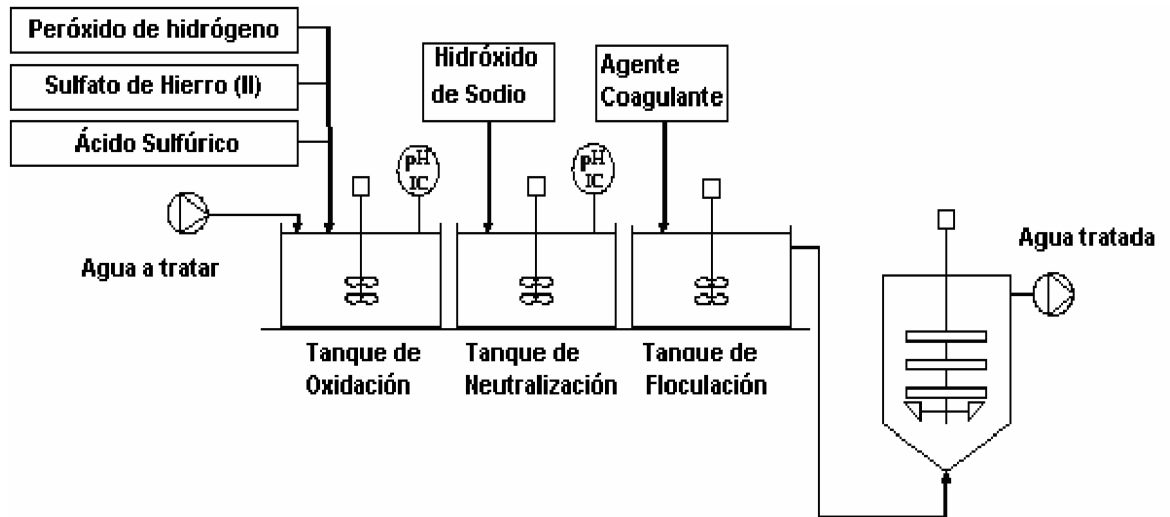
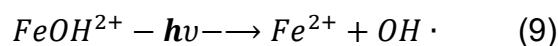
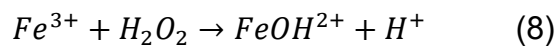


Figura 1.4. Esquema Industrial del Proceso Fenton

Fuente: Jurado, 2009

1.7.2.2. Proceso Foto-Fenton

La presencia de una fuente de luz acelera la degradación de contaminantes, a este proceso se lo conoce con el nombre de Foto-Fenton (Pignatello et al. 2006, Parag et al. 2004, Neyens et al. 2003) (reacciones 8 y 9), y entonces en este caso el reúso del Fe^{3+} es posible a través de un proceso denominado fotorreductor (Amigó et al. 2008, Sarriá et al. 2004) (Figura 1.5.):



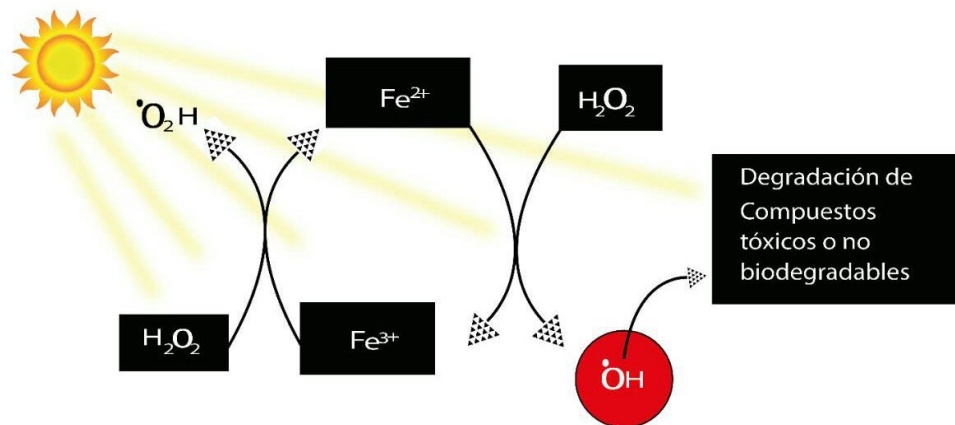


Figura 1.5. Mecanismo de reacción Foto-Fenton en la generación de radicales hidroxilo

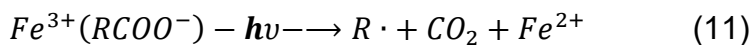
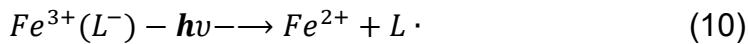
Fuente: Jurado, 2009

Esta reacción es mucho más rápida que la de del Tipo -Fenton (Reacciones 2–5), y requiere radiaciones de hasta 410 nm, por lo tanto, puede llegar a ocurrir en presencia de la luz solar (Pignatello et al. 2006, Parag et al. 2004, Neyens et al. 2003).

Al mismo tiempo la irradiación de Fe^{3+} con H_2O_2 origina la formación de intermedios de hierro con alto estado de oxidación, estos son los responsables del ataque directo a la materia orgánica. La causa de la formación de dichos oxidantes es la absorción de luz visible del complejo formado entre Fe^{3+} y el peróxido. Entonces aparece una opción alternativa de oxidación de contaminantes al margen del radical hidroxilo (Parag et al. 2004, Volgepohl et al. 2004, Neyens et al. 2003)

Diversos estudios previos han demostrado que algunos compuestos orgánicos pueden generar intermedios capaces de formar complejos fotosensibles con Fe^{3+} , de esta forma logrando la regeneración del Fe^{2+} (Reacción 10). Este proceso se ha puesto a prueba con gran éxito en los compuestos formados entre Fe^{3+} y ácidos carboxílicos (Reacción 11), por lo general estas especies aparecen

en grandes cantidades como intermedios de degradación en las reacciones de Fenton. Se ha comprobado que, al adicionar estos compuestos orgánicos, ligandos (L), junto con el reactivo de Fenton se genera un incremento en el rendimiento de las reacciones de oxidación. (Pignatello et al. 2006, Parag et al. 2004).



1.7.2.2.1. Parámetros que influyen en el proceso Foto- Fenton.

pH

El valor del pH tiene un efecto decisivo en el potencial de oxidación de los radicales $OH\cdot$ debido a la relación recíproca del potencial de oxidación con el valor del pH. Además, la concentración de carbono inorgánico y la especiación hidrolítica de las especies de Fe^{3+} están fuertemente afectadas por el valor del pH. Por lo tanto, se determina el papel fundamental que cumple el pH en la reacción Foto-Fenton en la generación de radicales $OH\cdot$ y en la eficiencia de la oxidación, originándose una actividad catalítica máxima a un pH de aproximadamente 2,8-3. Para valores de pH superiores a 6 la degradación disminuye fuertemente desde que el hierro precipita como un derivado de hidróxido produciéndose de esta forma la reducción en la disponibilidad de Fe (II) y la transmisión de radiación. Otra razón importante para la eliminación ineficiente a $pH > 3$ se debe a la disociación y auto-descomposición de H_2O_2 (Yang & Renzun, 2015)

Tiempo de reacción

El tiempo del proceso Foto-Fenton debe ser lo más corto posible para evitar un alto consumo de electricidad, representando alrededor del 60% del coste

operacional total al utilizar fuentes de luz eléctrica. Sin embargo, si el tiempo de pretratamiento fijo es demasiado corto, los intermedios restantes en la solución podrían ser estructuralmente similares a los compuestos recalcitrantes iniciales y, por tanto, no biodegradables, no cumpliendo con el objetivo final del proceso. También, si se realiza por un tiempo corto el foto-tratamiento, la concentración de H_2O_2 residual puede ser suficientemente alta para inhibir la etapa biológica del reactor acoplado. Por lo tanto, se deben realizar pruebas experimentales para conocer el tiempo adecuado de exposición, aunque se sabe de estudios previos que el tiempo mínimo requerido es de 40 minutos. (Ebrahiem et al, 2013).

Relación $[\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}]$

Es un factor importante encontrar la relación molar óptima de $[\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}]$, debido a que esta puede afectar directamente a la producción y disponibilidad del agente oxidante principal $\text{OH}\cdot$ durante la reacción Foto-Fenton. Según la literatura, todavía no existe un acuerdo sobre la relación molar óptima de $[\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}]$, para el caso del tratamiento de diversos tipos aguas residuales aplicando el proceso de oxidación Foto-Fenton. A lo largo de la ejecución de diversos estudios se ha propuesto una relación molar óptima de $[\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}]$, para la degradación de diferentes materiales orgánicos en solución acuosa que cubre el intervalo de 1: 1 a 400: 1 (Souja et al., 2006).

Temperatura

Se tiene el conocimiento que la velocidad de oxidación aumenta con el incremento de temperatura (Zhang et al. 2005). Cuando se trabaja a presión atmosférica, el rango recomendable de operación es entre 25 y 45 °C, debido a que, si se sobrepasa los 50 °C, se produce la descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en oxígeno y agua (Torrades et al. 2008) y también ocurre la precipitación del hierro en forma de hidróxido, esto se origina porque su constante de producto de solubilidad (K_{ps}) disminuye (Pérez et al. 2002, Pérez et al. 2001). Si se opera a presiones de hasta 3 atmósferas se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 100°C sin correr el riesgo de la descomposición del peróxido (Neyens et al. 2001).

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2. Metodología Experimental

2.1. Técnicas analíticas

Tabla 2.3. Técnicas analíticas para medición de los parámetros de calidad del efluente

Parámetro	Método de Análisis	Técnica Analítica
pH	SM 4500-H+	Electrométrico
DQO	EPA 4220 D	Reflujo cerrado o método colorimétrico
COT	SM 5310 B	Combustión-Infrarrojo

Fuente: Elaboración propia

2.1.1. Reactivos y materiales empleados.

2.1.1.1. pH



Figura 2.6. pH metro Sartorius PB-11

Fuente: Sartorius PB-11 pH meter manual, 2004

El pH metro consiste en un potenciómetro, un electrodo de cristal, un electrodo de referencia y un dispositivo de compensación de temperatura. El circuito se cierra cuando los electrodos son sumergidos en la solución muestra.

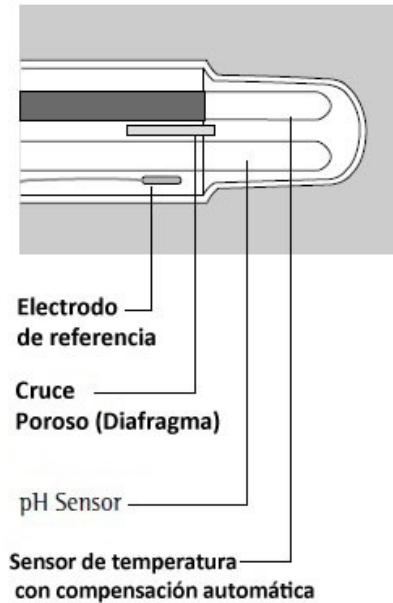


Figura 2.7. Sistema de electrodos del pH metro Sartorius P-11

Fuente: Sartorius PB-11 pH meter manual, 2004

2.1.1.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Para cada análisis de DQO se utilizó un tubo de digestión HACH para DQO en el rango de 200-15,000 mg/l, con una solución de alto rango compuesta de agua destilada, $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 concentrado y $HgSO_4$ en cantidades estandarizadas por el método.

2.1.1.3. Carbón Orgánico Total (COT)

El análisis del Carbón Orgánico Total se realizó con un equipo Shimadzu modelo TOC-V CSN, el cual requiere como gas de arrastre aire ultrapuro con una concentración de impurezas menor a 1 ppm en CO_2 , CO , e hidrocarburos, o en su defecto, oxígeno ultrapuro de grado 5.0. Se necesitan de filtros para uso en jeringa con una porosidad de $0,45\ \mu m$.

2.1.2. Fundamentos Básicos de los métodos de análisis empleados

2.1.2.1. pH

El potencial hidrógeno o pH, es un parámetro, el cual indica la concentración de iones H⁺ en una solución. Se define como el logaritmo negativo de la actividad de iones hidrógeno presentes en una solución.

$$\text{pH} = -\log_{10}[a_{\text{H}^+}]$$

En soluciones con comportamiento ideal se utiliza la concentración de iones hidrógeno, en lugar de la actividad. (Feldman, 1956)

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

La escala del pH va desde 0 hasta 14, indicando acidez, neutralidad o alcalinidad de la solución dependiendo de este valor.

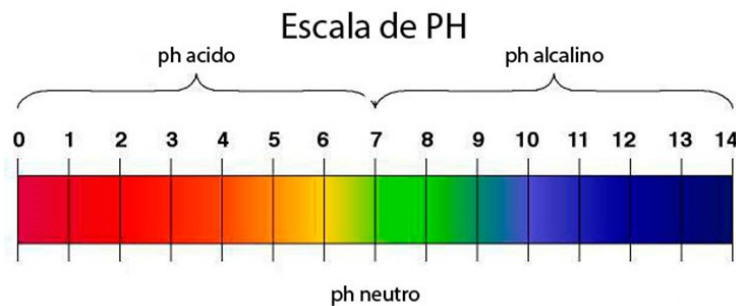


Figura 2.8. Escala de pH indicando acidez, neutralidad y alcalinidad

Fuente: Terra química, 2003

En donde el pH 7 se considera neutro, valores de pH inferiores a 7 se consideran ácidos y mayores a 7 alcalinos.

2.1.2.1.1. Método electrométrico SM 4500-H+

El principio básico de la medición electrométrica del pH es la determinación de la actividad de los iones hidrógeno a través de la medición potenciométrica usando un electrodo estándar de hidrógeno y un electrodo de referencia. El electrodo de hidrógeno consiste en un electrodo de platino rodeado por gas hidrógeno a una presión de 101 Kpa. A causa de la dificultad en su uso y el

potencial por envenenamiento del electrodo de hidrógeno, el electrodo de cristal comúnmente es usado.

La fuerza electromotriz (FEM) producida en el electrodo de gas, varía linealmente con el pH. Esta relación lineal es descrita graficando la medida de la FEM versus el pH de diferentes soluciones buffer. El pH de la muestra es determinado por extrapolación.

Ya que la actividad de un ion a_{H^+} , no puede ser medida, el pH es definido operacionalmente en una escala potenciométrica. El instrumento de medición del pH se calibra de forma potenciométrica con un electrodo de cristal y un electrodo de referencia usando las soluciones buffer (b) del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, habiendo asignado valores tal que:

$$pH_b = -\log_{10}[a_{H^+}]$$

Donde:

$$pH_b = \text{pH asignado de la solución buffer estándar}$$

La escala de pH operacional es usada para medir el pH de una muestra y se define como:

$$pH_x = pH_b \pm \frac{F(E_x - E_s)}{2,303 RT}$$

Donde:

pH_x = pH de la muestra potenciométrica medida

$F = 9,643 \times 10^4$ Coulomb/mol

E_x = FEM de la muestra, V

E_s = FEM de la muestra, V

$R = 8,314$ J/ (mol – K)

T = temperatura absoluta (Bates, 1973)

- **Soluciones Buffer**

Tres soluciones Buffer de 3,7 y 10 de pH.

- **Calibración del pH metro.**

Se sumergía el electrodo en las tres soluciones Buffer mientras se agitaba para alcanzar un valor estable.

Se almacenó la información de los valores de pH de las tres soluciones Buffer para la medición de pH del instrumento siguiendo el procedimiento descrito por el manual del pH metro Sartorius PB-11.

- **Medición del pH de la muestra**

Los electrodos fueron limpiados sumergiéndolos en agua destilada hasta lograr la dilución de cualquier sustancia residual, luego de esto los electrodos fueron sumergidos en la muestra a medir el pH mientras era agitada, un valor estable era dado por el instrumento luego de alrededor de tres segundos, el cual era anotado. (Sartorius PB – 11 pH meter manual, 2004).

2.1.2.2. Demanda química de oxígeno (DQO)

Es la cantidad de una sustancia oxidante que reacciona con la carga orgánica de la muestra de agua bajo condiciones específicas y controladas, la cantidad de dicha sustancia se expresa en $\frac{mg\ O_2}{L}$. Existen varias maneras de medirla, para objeto de nuestro estudio, se utilizó el método colorimétrico. (Hu Z., Wentzel y Ekama, 2007).

2.1.2.2.1. Método de reflujo cerrado o colorimétrico estándar 4220 D

El ion dicromato oxida la carga orgánica de la muestra, el resultado es el cambio del cromo de forma hexavalente (VI) al estado trivalente (III). Las dos especies cromo tienen color y absorben rangos de longitudes de ondas dentro del espectro visible. El ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) absorbe fuertemente la región de los 400 nm, donde la absorción del ion crómico (Cr^{3+}) es mucho menor. El ion crómico absorbe fuertemente in la región de los 600 nm, donde en cambio la absorción del dicromato es casi cero.

El ion Cr^{3+} tiene un mínimo en la región de los 400 nm. Por lo tanto, la absorción máxima de trabajo es 420 nm.

Para valores de DQO entre 100 y 900 mg/L. el incremento en Cr^{3+} en la región de 600 nm es determinado. Valores más altos pueden ser obtenidos por dilución simple. Valores de DQO de 90 mg/L o menos pueden ser determinados siguiendo la disminución del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a 420 nm. La correspondiente generación de Cr^{3+} da un pequeño incremento de absorción a 420 nm por eso hay que tomarla en cuenta en la calibración del instrumento. (Greenberg,2005)

- **Calculo de la DQO**

Si los estándares y blancos se midieron bajo las mismas condiciones de volumen y longitud de onda, la DQO se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\text{DQO en } \frac{\text{mg O}_2}{\text{L}} = \frac{\text{mg O}_2 \text{ en el volumen final x 1000}}{\text{mL de la muestra}}$$

2.1.2.2.2. Método estándar 8000 de Hach.

Basado en la prueba estándar 4220 D, esta prueba usa viales de digestión que incluyen la cantidad de reactivos para una alícuota de 2 mL de una muestra de 500 mL. Compara la diferencia de absorbancias entre un blanco de referencia y un vial con la muestra para calcular la DQO.

- **Procedimiento del método 8000 de Hach.**

Se precalentó el digestor a 150°C con su escudo de plástico colocado, para proceder a extraer la tapa de un vial Hach que contenía la solución digestora, se colocó entonces 2 mL de la muestra con una pipeta dentro del vial, cerrando después de esto para agitar el contenido de manera que se invierte suavemente el vial para mezclar sus contenidos.

En otro vial se colocó 2 mL de agua destilada y se procede de igual manera a lo ya explicado. Se calentó los viales en el digestor por dos horas. Se desconectó el reactor y se esperó a que se enfríe, en aproximadamente 20 min a 120°C o menos, volvió a agitar los viales suavemente para luego dejarlos enfriar hasta que la temperatura alcance la del ambiente.

Se procedió a medir el blanco para configurarlo en el espectrofotómetro como cero, luego la muestra objetivo de la cual el espectrofotómetro dio la medida de la DQO en mg/L. (Hach Company. 2000).

2.1.2.2.3. El carbono orgánico total (COT)

El Carbono Orgánico Total (COT) es el carbón que forma parte de las sustancias orgánicas del agua. Hay numerosas sustancias naturales y artificiales que aportan a los niveles de COT en el agua residual, estas sustancias pueden ser oxidadas a CO₂ en condiciones especiales y medida mediante instrumentos analíticos. El carbono orgánico total se expresa en $\frac{mg\ O_2}{L}$, el método escogido por su simplicidad y por contar con la tecnología necesaria es el 5310 B. (Greenberg,2005)

2.1.2.2.4. Método estándar SM 5310 B.

La muestra se homogeniza y una microporción es inyectada hacia una cámara caliente cerámica donde se combustiona a una temperatura cercana a los 1000°C en presencia de un catalizador oxidativo como: óxido de cobalto, metales del grupo del platino o cromato de bario. El agua es vaporizada y el carbono orgánico es oxidado a CO₂ y H₂O. El CO₂ proveniente de la oxidación del carbono orgánico e inorgánico es transportado a la corriente de gas y es medido por un analizador infrarrojo no dispersivo.

Dado que el COT es medido, el carbono inorgánico debe ser removido por acidificación, burbujeo o medido aparte y COT obtenido por la diferencia.

Los métodos de combustión a alta temperatura pueden trabajar a concentraciones de 4000 mg/L y para un COT mayor, la muestra debe ser diluida con agua destilada.

Este método de temperaturas altamente elevadas está diseñado para aguas residuales de alta carga orgánica. (Greenberg,2005)



Figura 2.9. Analizador de COT Shimadzu modelo TOC-V CSN

Fuente: Greenberg,2005

- **Procedimiento para medir el COT en el analizador total TOC-V CSN de Shimadzu.**

Se colocó 100 mL de muestra en un frasco de vidrio ámbar, se colocó el tubo de succión del analizador, este succionaba una pequeña cantidad de la muestra para realizar la oxidación catalítica a alta temperatura (900°C), como producto de la combustión se generaba agua que se vaporizó y se eliminó mediante una posterior condensación, otro producto de la combustión fue el carbono orgánico e inorgánico que se oxida a CO₂, este que se transportaba a través de los canales del analizador con ayuda de una corriente de aire, la cual fue medida en el detector infrarrojo no dispersivo del equipo, así pues se calcularon dos parámetros, los cuales son el carbono total y el carbono inorgánico, que contempla prácticamente dióxido de carbono y bicarbonatos, que se obtienen

por acidificación con ácido fosfórico, proceso en el que se forma CO₂ y el cuál fue analizado por el detector infrarrojo no dispersivo, entonces el analizador realizaba el cálculo de la diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico.

2.2. Técnica Experimental

2.2.1. Materiales y Reactivos usados en cada proceso

2.2.1.1. Pretratamiento Desorción (Aireación)

Tabla 2.4. Materiales utilizados para la desorción (aireación)

Cantidad	Material/Descripción
4	Matraces volumétricos de vidrio de 1000 mL Boeco
1	Vaso de precipitación de 100mL Boeco
2	Bombas aireadoras para peceras con mangueras
1	Embudo de vidrio
3	Pliegos de papel filtro cualitativo

Fuente: Elaboración propia

Tabla 2.5. Especificaciones de las bombas aireadoras

Especificaciones de las bombas	
Salida de aire por hora	360 l/h
Número de salidas	2
Presión de aire	19kPa
Tensión de funcionamiento	110v / 50Hz
Potencia	3.5W

Fuente: Elaboración propia

2.2.1.2. Foto-Fenton

Tabla 2.6. Reactivos utilizados en el proceso Foto-Fenton

Cantidad	Reactivos
4L	Peróxido de hidrógeno 50%
500 g	Sulfato ferroso heptahidratado granular J.T Baker.

Fuente: Elaboración propia

Tabla 2.7. Materiales utilizados en el proceso Foto- Fenton

Cantidad	Material/Descripción
1	Placa Caliente Modelo SP131015 THERMO SCIENTIFIC con agitador magnético
4	Lámparas ultravioletas de 365 nm
1	Reactor UV
1	Termómetro de mercurio con rango de -10 a 110 °C
1	Balanza analítica
6	Vasos de precipitación de 100mL Boeco
1	Vidrio reloj
2	Probetas de 100 mL
2	Pipetas de 5 mL
1	pH-metro
1	Tiras indicadoras de pH, MColorpHast rango de 0 a 14, marca Merck caja

Fuente: Elaboración propia

- **Características del reactor UV:**

El sistema experimental empleado para llevar a cabo estos experimentos en el laboratorio estuvo conformado por un reactor que consistía en una caja de cartón de dimensiones: 0,66 m de alto x 0,41m de ancho x 0,36m de profundidad, con el interior cubierto de papel aluminio, el cual es un material altamente reflector de la luz ultravioleta, provisto de cuatro lámparas de 365 nm de longitud de onda cada una, conectadas en paralelo, las cuales actuaban como la fuente de luz ultravioleta, en su base se instaló una placa magnética sobre la cual se colocaba la muestra dentro de un vaso plástico de polipropileno, material que permite el paso de la radiación, dentro de la muestra el agitador magnético estuvo girando durante todo el tiempo de reacción.

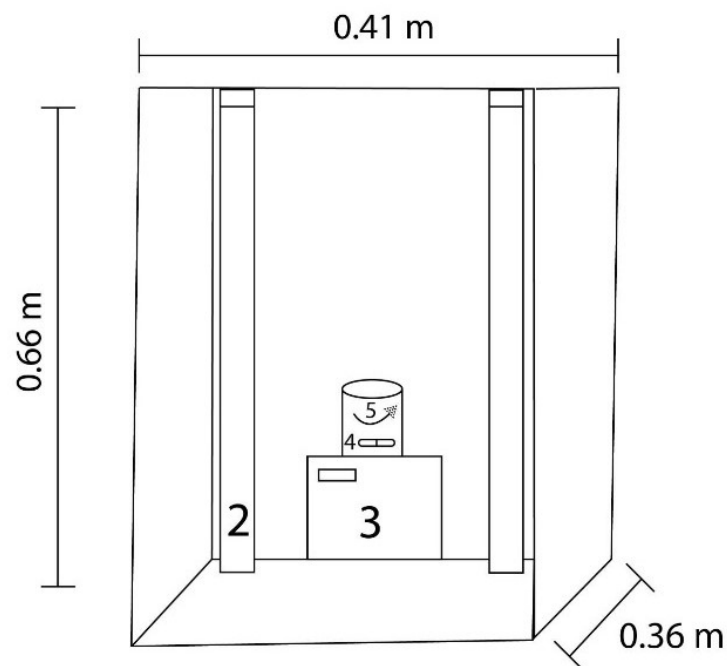


Figura 2.10. Diagrama del reactor UV, con especificaciones de sus dimensiones.

Fuente: Elaboración propia

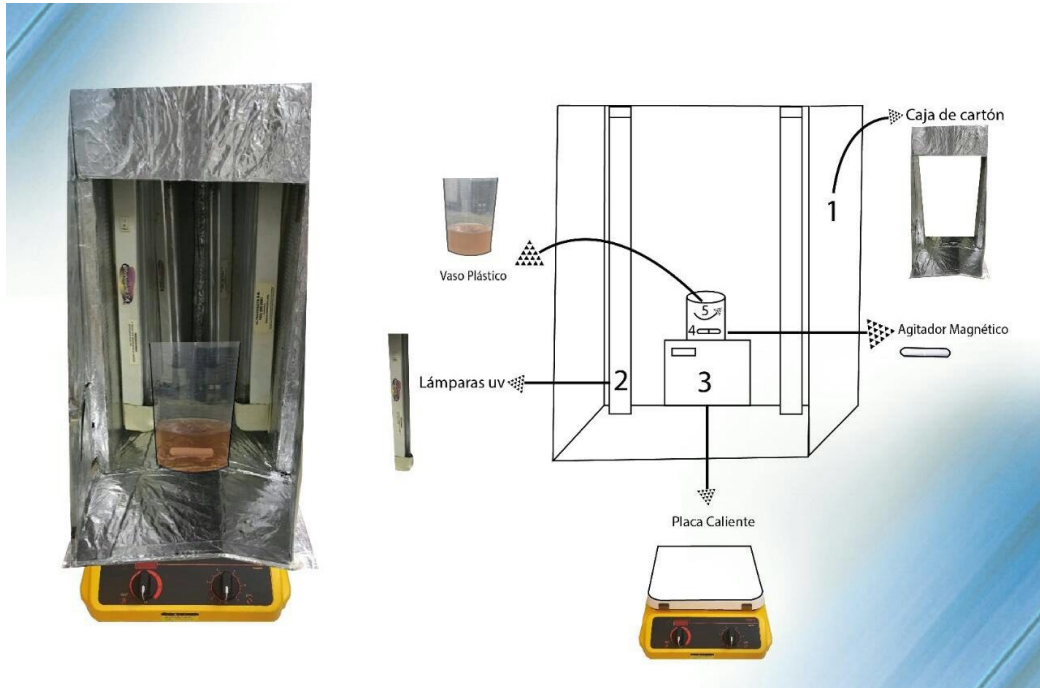


Figura 2.11. Sistema experimental Foto-Fenton

Fuente: Elaboración propia

2.2.1.3. Coagulación- Floculación

Tabla 2.8. Reactivos utilizados en el proceso Coagulación- Floculación

Cantidad	Reactivos
500 g	Policloruro de aluminio en polvo

Fuente: Elaboración propia

Tabla 2.9. Materiales utilizados en el proceso Coagulación- Floculación

Cantidad	Material/Descripción
1	Placa Caliente Modelo SP131015 THERMO SCIENTIFIC con agitador magnético
3	Pliegos de Papel filtro cualitativo

Fuente: Elaboración propia

2.2.2. Procedimiento Experimental

2.2.2.1. Caracterización del efluente

El efluente a tratar se caracterizó con la medición de la DQO siguiendo el método estándar 8000 de Hach que se basa en el método colorimétrico 4220 D, el COT con el método estándar 5310B y el pH con el método 500-H+.

Tabla 2.10. Parámetros del efluente

Parámetros del agua a tratar	
DQO (mg/L)	37689
COT (mg/L)	8483
pH	2,80

Fuente: Elaboración propia

Como el agua industrial de nuestro estudio tenía la característica de ser recalcitrante por su contenido de compuestos no biodegradables, no se podían aplicar métodos biológicos para la degradación de la carga orgánica, es así pues que los Procesos de oxidación avanzada (PAO's) fueron una opción. Dentro de los PAO's existe el proceso Foto-Fenton del cual se han realizado varios estudios previos aplicados al tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales, con

evidencia de ser altamente eficiente en la degradación de los contaminantes de las aguas residuales recalcitrantes.

2.2.2.2. Pretratamiento aplicando desorción (aireación)

Los métodos de oxidación avanzada resultan costosos por la cantidad de energía requerida y los reactivos utilizados, es así pues que su uso se debe limitar solo a compuestos contaminantes que no pueden ser tratados por otros métodos, en este caso se aplicó el pretratamiento de desorción (aireación) para remover cierta cantidad de carga orgánica previo a la aplicación de los PAO's.

El pretratamiento escogido es la desorción con aire, en el cual la mayor cantidad de compuestos orgánicos volátiles fueron transferidos del líquido a la corriente gaseosa por contacto de ambas fases.

2.2.2.2.1. Procedimiento de aireación:

Se filtró una muestra de 1000 mL de agua a tratar con papel filtro cualitativo para eliminar los sólidos suspendidos.



Figura 2.12. Sistema de filtración

Fuente: Elaboración propia

Se dejó airear una muestra de agua a tratar por 48 horas en un matraz con dos bombas aireadoras para peceras con dos salidas cada una.

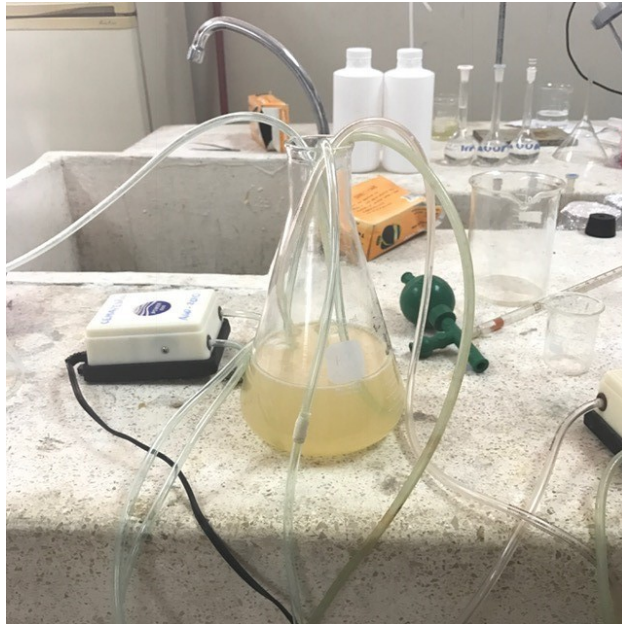


Figura 2.13. Sistema de desorción

Fuente: Elaboración propia.

2.2.2.3. Evaluación de la dosis Fenton óptima

La concentración de H_2O_2 , la concentración de Fe^{2+} son unos de los parámetros que determinan la eficiencia de la reacción, como cada agua residual tiene una dosis óptima de peróxido de hidrógeno y catalizador, se tuvo que hacer pruebas experimentales con distintas combinaciones para estudiar la descomposición de la carga orgánica en relación a estos.

Así pues, había que encontrar un punto de partida para comenzar a evaluar, se necesitaba una dosis de referencia desde la cual comenzar a variar.

2.2.2.3.1. Elección de la dosis de referencia.

La dosis que se tomó de referencia inicial para encontrar la óptima fue la obtenida en el estudio hecho por Prabir Ghosh, A. N. Samanta y Subhabrata Ray publicada en el artículo "Cod Reduction of Petrochemical Industry Wastewater

Using Fenton's Oxidation", el tratamiento del estudio consiste en aplicar el reactivo Fenton a un tipo de agua residual industrial que contenía etilenglicol (etano-1,2-diol) y 1,4 dioxano como principales contaminantes, con una DQO de 11500 ppm. Las pruebas finales muestran la reducción del 97.5% del DQO con respecto al efluente a tratar, entonces las condiciones óptimas del proceso, para tratar estas aguas residuales son:

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3\text{M}$

$[\text{Fe}^{2+}] = 0.06\text{M}$

A un pH inicial = 3

Temperatura de 30°C

Una relación molar $[\text{H}_2\text{O}_2/ \text{Fe}^{2+}] = 50:1$

Se escogió este estudio por tratarse de aguas residuales con características similares, por su alto contenido de compuestos orgánicos y la presencia de alcoholes.

Las demás variables del proceso se fijaron igual que en el estudio de referencia, ya que las variables de control y por ende las evaluadas fueron las concentraciones de agente oxidante y catalizador.

2.2.2.3.2. Dosis de reactivos Foto- Fenton

Se evaluó la dosis óptima de H_2O_2 y Fe^{2+} mediante la evaluación de cuatro experimentos en los que se combinó distintas dosis de reactivo y catalizador, siendo la primera prueba evaluada con las concentraciones referenciales.

Tabla 2.11. Descripción de pruebas Foto-Fenton.

Pruebas Foto-Fenton	Descripción
Primera	Dosis de referencia, $[H_2O_2] = 3M$ (50.83g solución al 50% en peso/L), $[Fe^{2+}] = 0.06M$ (8,33 g sulfato ferroso heptahidratado/L)
Segunda	Se reduce a la mitad la concentración de Fe^{2+} y se aumenta la de H_2O_2 al doble, es decir $[Fe^{2+}] = 0.03M$ (4,17 g sulfato ferroso heptahidratado) y $[H_2O_2] = 6M$ (101,66 g solución al 50% en peso/L)
Tercera	Esta vez se mantiene la misma concentración de $[Fe^{2+}] = 0.06M$, pero duplicando la de peróxido de hidrógeno a 6M.
Cuarta	La concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 se duplican de la dosis inicial, es decir $[Fe^{2+}] = 0.12M$ (16,66 g sulfato ferroso heptahidratado/L) y $[H_2O_2] = 6M$.

Fuente: Elaboración propia

Entonces las cuatro pruebas quedaron así:

Tabla 2.12. Concentraciones de las pruebas Foto-Fenton

Pruebas Foto-Fenton	$[Fe^{2+}]$	$[H_2O_2]$	pH inicial	Tiempo de radiación
1	0.06M	3M	3	90 min
2	0.03M	6M	3	90 min
3	0.06M	6M	3	90 min
4	0.12M	6M	3	90 min

Fuente: Elaboración propia

2.2.2.4. Procedimiento de la Prueba Foto-Fenton

Se tomó un volumen de 500mL de agua aireada para cada ensayo en el cuál se aplicó el reactivo Fenton. El pH inicial de la muestra era 2,8, por lo que se adicionó la cantidad necesaria de hidróxido de sodio para ajustarlo a 3 al igual que el usado en el estudio de referencia.

Una vez conseguido el pH necesario para la muestra, estaba lista para recibir el reactivo Fenton, el cual se adicionó mediante el orden siguiente:

El sulfato ferroso fue completamente añadido a la muestra a temperatura ambiente en agitación constante y se dejaba en esta condición durante 5 minutos, para conseguir la disolución total. Luego se procedió a la adición del peróxido de hidrógeno, esto se realizaba poco a poco, 5 mL cada 5 minutos de manera que la temperatura no subiera más allá de los 50°C, ya que se conocía que la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno ocurre a partir de esa temperatura, durante cada adición de 5 mL de peróxido la temperatura fue medida, también se añadieron cantidades superiores a 5mL solo si la temperatura era baja y nos aseguraba que esta no ascendería demasiado.

A partir de la adición de los primeros 5mL de peróxido se encendieron las lámparas UV y se mantuvieron encendidas durante 1,5 horas, tiempo controlado por cronómetro, durante todo el proceso se mantuvo la agitación constante.

Una vez culminado el tiempo de reacción, el recipiente con la muestra fue extraído del reactor UV y se lo dejó reposar hasta observar que la muestra alcanzó la temperatura ambiente, en aquel momento ya se podía observar claramente la materia orgánica oxidada precipitada en el fondo del recipiente, notándose además clarificación en el agua.

Los sólidos de la muestra tenían una consistencia muy blanda, se trató de decantarlos, pero no se lograba separarlos, debido precisamente a dicha consistencia, entonces para eliminar estos sólidos la muestra era filtrada usando dos capas de papel filtro cualitativo, proceso que tardaba dos horas debido a que era una filtración bajo la fuerza de la gravedad únicamente. Estos primeros lodos representaban los compuestos orgánicos mineralizados debido a ser sometidos al proceso Foto-Fenton, los cuales fueron guardados en un recipiente con el número de la prueba en él.

Luego de todo lo descrito fue necesaria la precipitación del hierro esto se logró subiendo el pH a 8, para asegurar la precipitación total. Llevando la muestra en un vaso de precipitación se volvió a adicionar hidróxido de sodio mediante agitación constante a la muestra para que ésta alcance el pH superior deseado, de inmediato la muestra se tornó de color rojo característico del hidróxido de hierro (III), signo de que se habían formado sales insolubles de hierro. Se dejó reposar la muestra y se filtró usando otras dos capas de papel filtro cualitativo, los lodos obtenidos son compuestos de hidróxido férrico, que son tóxicos, por lo que se debe tenerlos separados de los primeros, ya que a diferencia de ellos estos no son inocuos y pueden ser utilizados en procesos de recuperación del hierro.

2.2.2.5. Tratamiento de Coagulación-floculación

A través del proceso se había evitado el uso de coagulantes para separar la materia orgánica, ya que como se ha especificado, las aguas residuales de este estudio son recalcitrantes, entonces los lodos generados por un proceso de coagulación floculación realizado al inicio del tratamiento generarían lodos tóxicos y se tendría que enfrentar otros problemas como el uso de una gran cantidad de coagulantes, y el posterior tratamiento de lodos tóxicos. La cantidad de los mismos si se trataba el agua usando únicamente coagulantes-floculantes sería exagerada, sin embargo, después de la cuarta prueba del proceso Foto-Fenton el COT presentaba una baja significativa, permitiéndonos probar esta opción.

2.2.2.5.1. Procedimiento de la Coagulación-floculación

A la muestra resultante de la cuarta prueba se le agregó 3.25 gramos de Hidroxicloruro de Aluminio (PACL) comercial en polvo y se agitó por media hora en la plancha magnética, luego se esperó a que la muestra sedimentara para proceder a la separación de las fases por filtración, a esta prueba le llamamos 4.1. MIXTA 1

2.2.2.6. Pruebas adicionales

El sulfato ferroso y la luz UV juegan un papel muy importante en el proceso Foto-Fenton, para demostrar esto se realizó la siguiente prueba, que consistió en utilizar la misma concentración de peróxido de hidrógeno, en el mismo tiempo de reacción (90 minutos)

Se colocó 500mL del agua tratada por aireación dentro del reactor UV, con una concentración de $[H_2O_2] = 6M$, luego se midió el DQO y COT.

Por otro lado, se evaluó la descomposición de la muestra usando solo luz UV, a este proceso se lo llamó fotólisis, se lo realizó con un tiempo de reacción de 90 minutos.

2.2.2.7. Diagrama del proceso

El proceso al que se llegó está representado en el siguiente diagrama, aquí se muestran los procesos realizados en orden desde el inicio al final, de modo que se ilustra una secuencia de operaciones la cuales deben ser seguidas para replicar los resultados de este estudio, además se muestra la entrada y salida de materia en todas las etapas sin especificar valores cuantitativos.

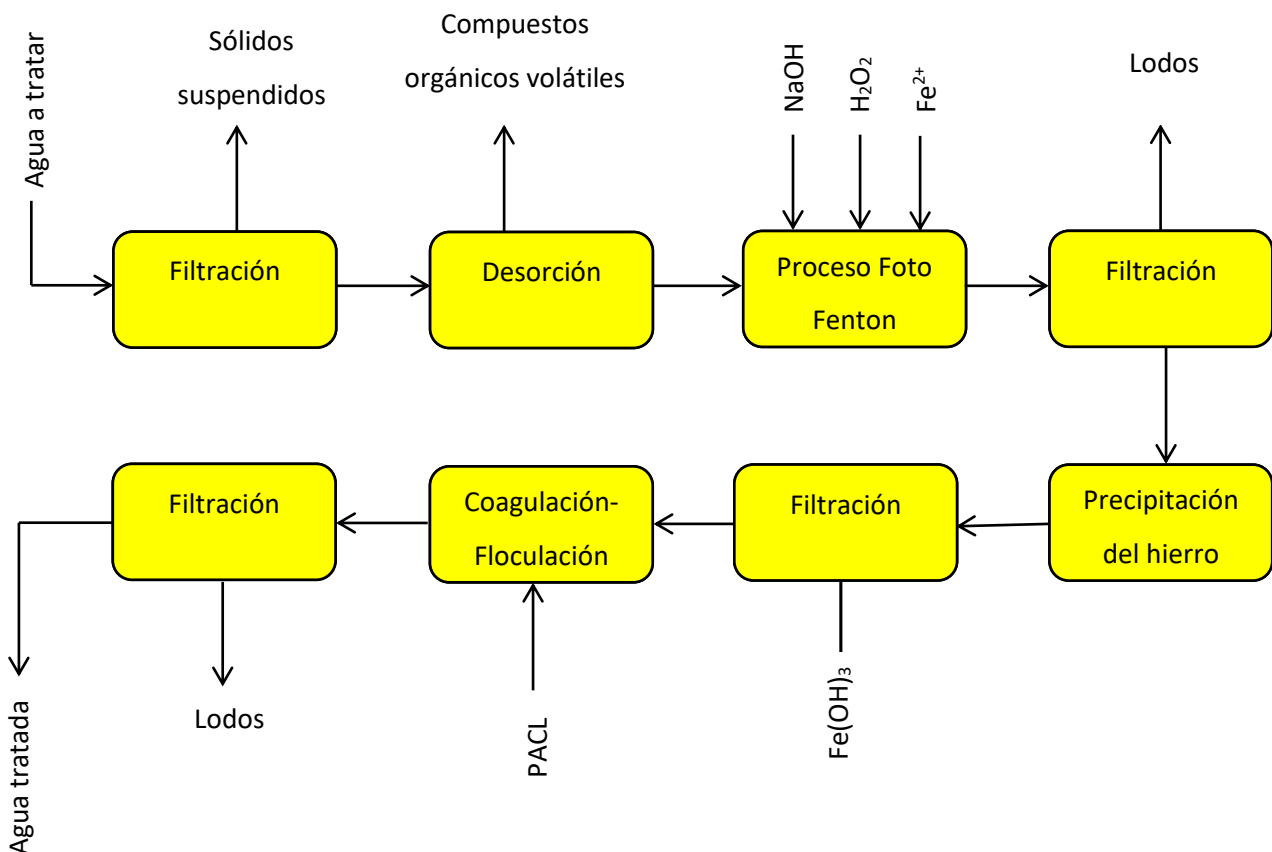


Figura 2.14. Diagrama final del proceso.

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3. RESULTADOS

3.1. Pretratamiento desorción (aireación)

El agua residual a tratar, luego del proceso de filtración no dejó sólidos suspendidos, ya que está estuvo reposando durante mucho tiempo en un tanque reservorio y el proceso de filtración ya los separó en su totalidad.

Luego del proceso de se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 3.13. Resultados de la muestra tras el proceso de desorción

Tratamiento	DQO	COT	pH Final
Desorción (aireación)	31250 mg/L	7430 mg/L	2,80

Fuente: Elaboración propia

Dicho proceso provoca una baja significativa del DQO y el COT, pero la remoción no es tan alta, dado que el efluente residual contiene compuestos altamente miscibles, como son los alcoholes.

Tabla 3.14. Porcentaje de remoción del DQO y COT con respecto al efluente

Tratamiento	DQO removido	COT removido
Desorción (aireación)	17,08%	12,41%

Fuente: Elaboración propia

3.2. Descripción de las pruebas Foto-Fenton

3.2.1. Prueba Foto-Fenton 1

Tabla 3.15. Parámetros de la prueba 1.

Prueba Foto-Fenton	[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂]	pH inicial	Tiempo de radiación	pH final
1	0.06M	3M	3,00	90 min	2,10

Fuente: Elaboración propia

Se agregó 5 mL de peróxido de hidrógeno cada 5 min hasta cuando se llegó a los 30 min, luego se vertió el residuo (8 ml), la temperatura más elevada se manifestó a los 10 min, cuyo valor fue de 50°C a los 10 min.

Tabla 3.16. Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 1.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen añadido (ml)
0	25	0
5	41	5
10	50	10
15	41	15
20	40	20
25	48	25
30	41	30
35	40	38

Fuente: Elaboración propia

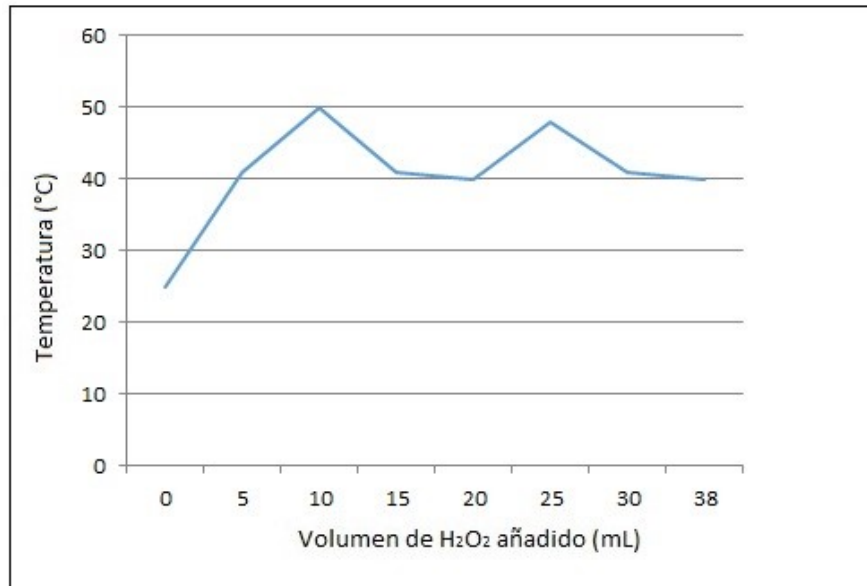


Gráfico 3.3. Curva temperatura vs. volumen de H₂O₂ añadido de la prueba 1

Fuente: Elaboración propia

3.2.2. Prueba Foto-Fenton 2

Tabla 3.17. Parámetros de la prueba 2.

Prueba Foto -Fenton	[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂]	pH inicial	Tiempo de radiación	pH final
2	0.03M	6M	3,00	90 min	1,40

Fuente: Elaboración propia

Se agregó 5 mL de peróxido de hidrógeno cada 5 min hasta los 45 min, el máximo valor temperatura se presentó a los 5 min y fue de 40°C, luego se produjo una estabilidad marcada a los 41 °C durante todas las adiciones hasta el final de la prueba.

Tabla 3.18. Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 2.

Tiempo (min)	Temperatura °C	Volumen añadido (ml)
0	25	0
5	40	5
10	41	10
15	41	15
20	41	20
25	41	25
30	41	30
35	41	35
40	41	40
45	41	45

Fuente: Elaboración propia

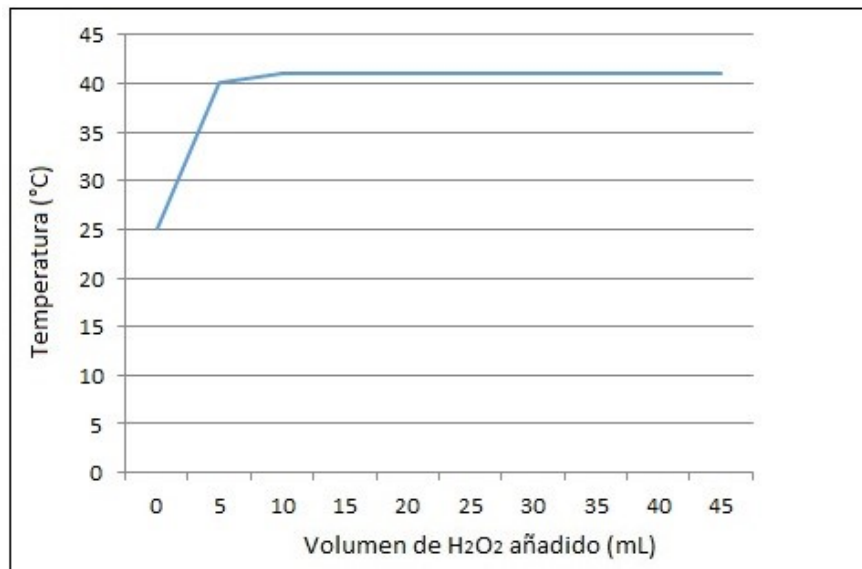


Gráfico 3.4. Curva temperatura vs. volumen de H₂O₂ añadido de la prueba 2

Fuente: Elaboración propia

3.2.3. Prueba Foto-Fenton 3

Tabla 3.19. Parámetros de la prueba 3

Prueba Foto-Fenton	[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂]	pH inicial	Tiempo de radiación	pH final
3	0.06M	6M	3,00	90 min	1,25

Fuente: Elaboración propia

En esta prueba la máxima temperatura se obtuvo a los 10 min, repitiéndose lo de las pruebas anteriores, se origina un descenso importante de temperatura luego de los 50 min, debido a esto se agregó los restantes 18 ml a los 55 min.

Tabla 3.20. Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 3.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen añadido (ml)
0	25	0
5	45	5
10	50	10
15	46	15
20	52	20
25	48	25
30	46	30
35	44	35
40	44	40
45	45	45
50	44	50
55	41	68

Fuente: Elaboración propia

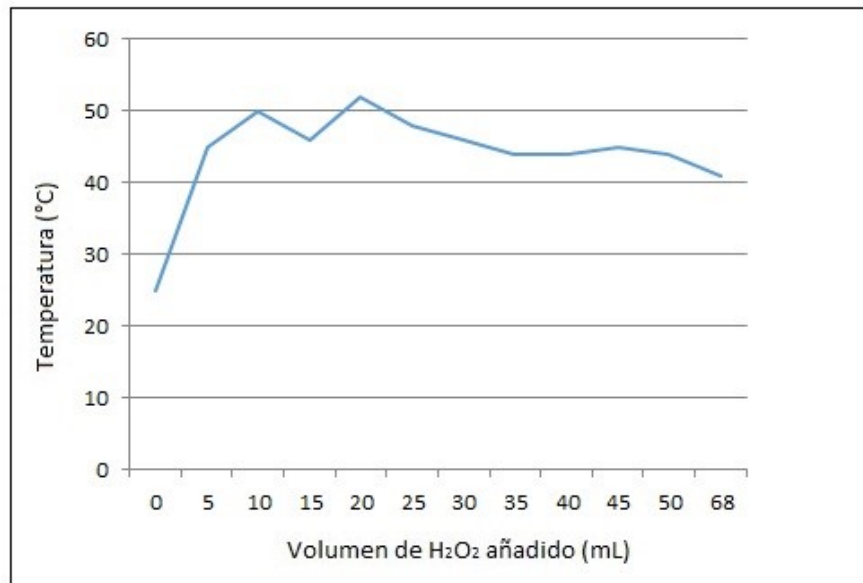


Gráfico 3.5. Curva temperatura vs. volumen de H₂O₂ añadido de la prueba 3

Fuente: Elaboración propia

3.2.4. Prueba Foto-Fenton 4

Tabla 3.21. Parámetros de la prueba 4.

Prueba Foto-Fenton	[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂]	pH inicial	Tiempo de radiación	pH final
4	0.12M	6M	3,00	45 min	1,10

Fuente: Elaboración propia

En esta prueba la temperatura a los 10 min alcanzó su valor más elevado 70°C, por lo tanto se tuvo que parar la prueba, se colocó la muestra sobre un recipiente con agua fría para provocar el descenso de la temperatura, en ese momento la generación de espuma en la reacción fue mayor que en las pruebas anteriores, luego de estabilizar la temperatura a 50°C, se introdujo la muestra en el reactor nuevamente, y la reacción

continuó, la temperatura luego descendió paulatinamente, llegando a tener valores inferiores a 40°C, la adición del peróxido fue de 5 ml cada 5 minutos, en esta prueba se evidenció la reacción más violenta apreciable a simple observación.

Tabla 3.22. Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 4.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen añadido (ml)
0	25	0
5	54	5
10	70	10
15	60	15
20	35	20
25	31	25
30	38	30
35	30	35
40	31	40
45	33	45
50	34	50
55	36	55
60	37	60
65	37	65
70	38	68

Fuente: Elaboración propia

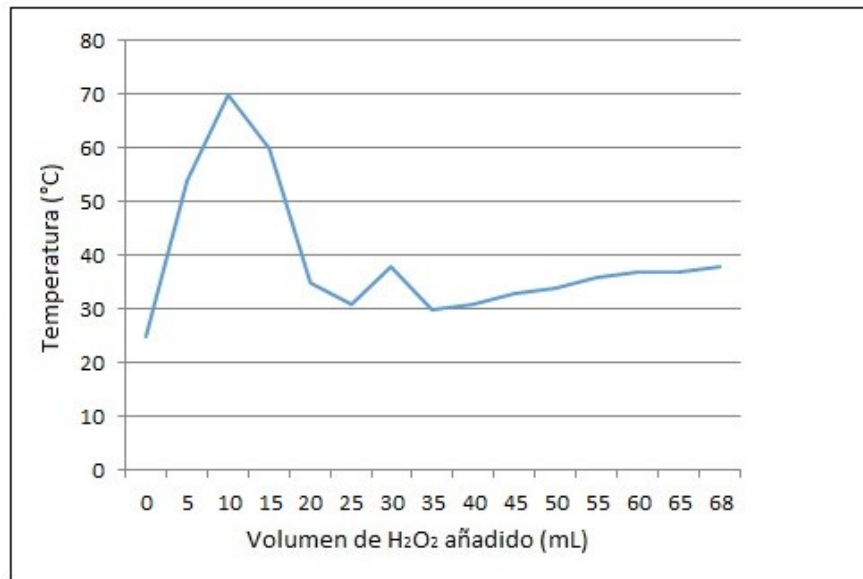


Gráfico 3.6. Curva temperatura vs. volumen de H₂O₂ añadido de la prueba 4

Fuente: Elaboración propia

3.3. Comparaciones de los Resultados Foto-Fenton y Aireación.

Tabla 3.23. Resultados de las 4 pruebas reflejadas en los parámetros medidos.

Pruebas Foto-Fenton	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH final
1	9235	2690	2,10
2	8742	2430	1,40
3	4373	1558	1,25
4	2868	1320	1,10

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.24. Porcentaje de remoción de las pruebas Foto-fenton con respecto al agua aireada

Pruebas Foto-Fenton	% DQO removido	% COT removido
1	70,45	63,80
2	72,02	67,30
3	86,01	79,03
4	90,82	82,23

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.25. Porcentaje de remoción del DQO y COT de las pruebas foto Fenton con respecto al efluente

Pruebas Foto-Fenton	% DQO removido	% COT removido
1	58,41	55,87
2	59,72	58,94
3	71,31	69,22
4	75,30	72,03

Fuente: Elaboración propia

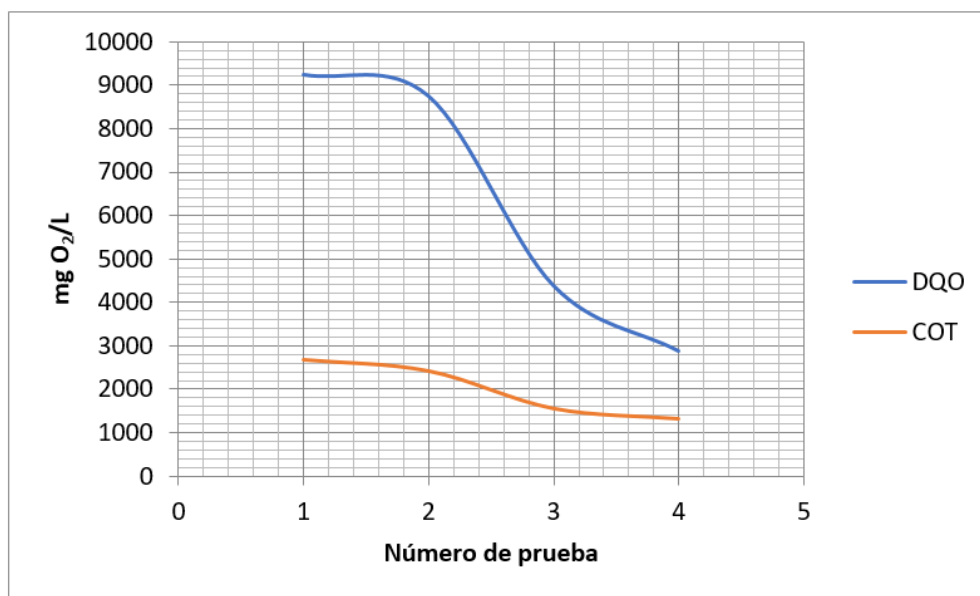


Gráfico 3.7. Reducción del DQO y COT de las diferentes pruebas realizadas.

Fuente: Elaboración propia

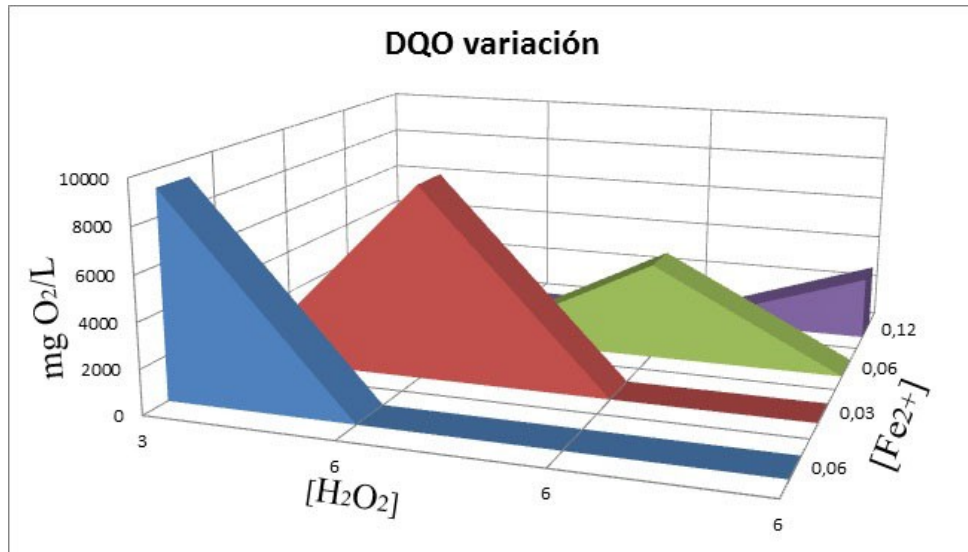


Gráfico 3.8. Variación de la DQO con respecto a la concentración de Fe²⁺ y H₂O₂

Fuente: Elaboración propia

La prueba más efectiva llevada a cabo fue la cuarta en cuanto a la disminución de los parámetros DQO y COT, por lo que, aprovechando su pH=8, fue apta para realizar un tratamiento coagulación-floculación.

3.4. Resultados tratamiento coagulación- floculación

Tabla 3.26. Resultados de la 4 prueba luego de floculación-coagulación.

Prueba	DQO	COT	pH inicial	pH final
4.1 MIXTA 1	1430 mg/L	614 mg/L	8,00	7,60

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.27. Porcentajes de remoción de coagulación-floculación con respecto a la prueba Foto-Fenton 4.

Prueba	% DQO removido	% COT removido
4.1 MIXTA 1	50,14	53,48

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.28. Porcentaje de remoción del DQO y COT de la coagulación-floculación con respecto al efluente

Prueba	% DQO removido	% COT removido
4.1 MIXTA 1	3,81	8,32

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.29. Porcentajes de remoción de prueba 4.1 MIXTA 1 con respecto al efluente.

Prueba	% DQO removido	% COT removido
4.1 MIXTA 1	96,20	92,76

Fuente: Elaboración propia

3.5. Réplicas de la prueba 4.1 MIXTA 1

La prueba 4.1 MIXTA 1 fue replicada 4 veces para probar la variabilidad de las mediciones incluyendo el último paso, floculación – coagulación.

A continuación, se presentan las tablas descriptivas temperatura versus volumen añadido con la respectiva gráfica de cada una de las réplicas.

3.5.1 Prueba 4.1 MIXTA 2

Tabla 3.30. Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 – primera réplica.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen añadido (ml)
0	25	0
5	58	5
10	65	10
15	62	15
20	34	20
25	31	25
30	32	30
35	31	35
40	31	40
45	35	45
50	31	50
55	35	55
60	38	60
65	38	65
70	38	68

Fuente: Elaboración propia

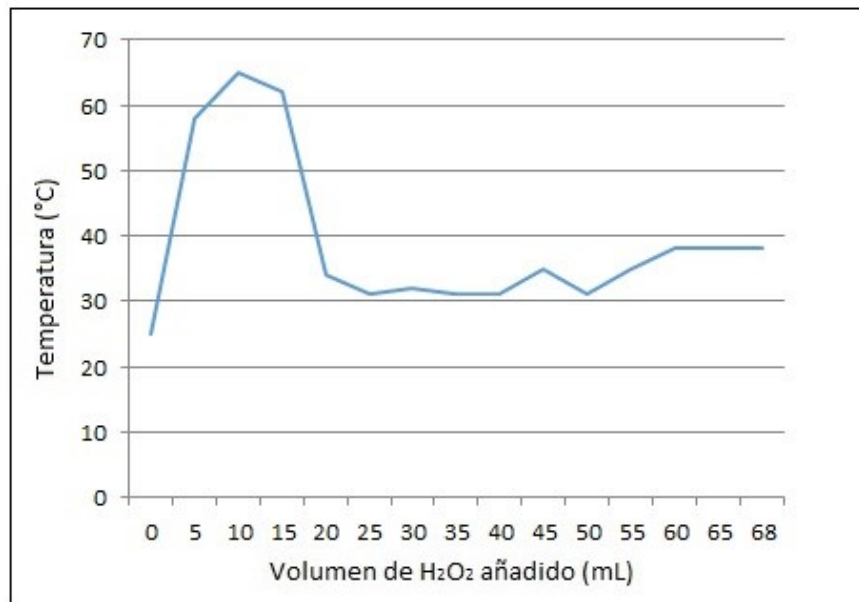


Gráfico 3.9. Curva temperatura vs. volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 primera réplica.

Fuente: Elaboración propia

3.5.2. Prueba 4.1 MIXTA 3

Tabla 3.31. Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 – segunda réplica.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen añadido (ml)
0	25	0
5	63	5
10	65	10
15	50	15
20	39	20
25	37	25
30	32	30
35	31	35
40	32	40
45	34	45
50	33	50
55	33	55
60	36	60
65	38	65
70	35	68

Fuente: Elaboración propia

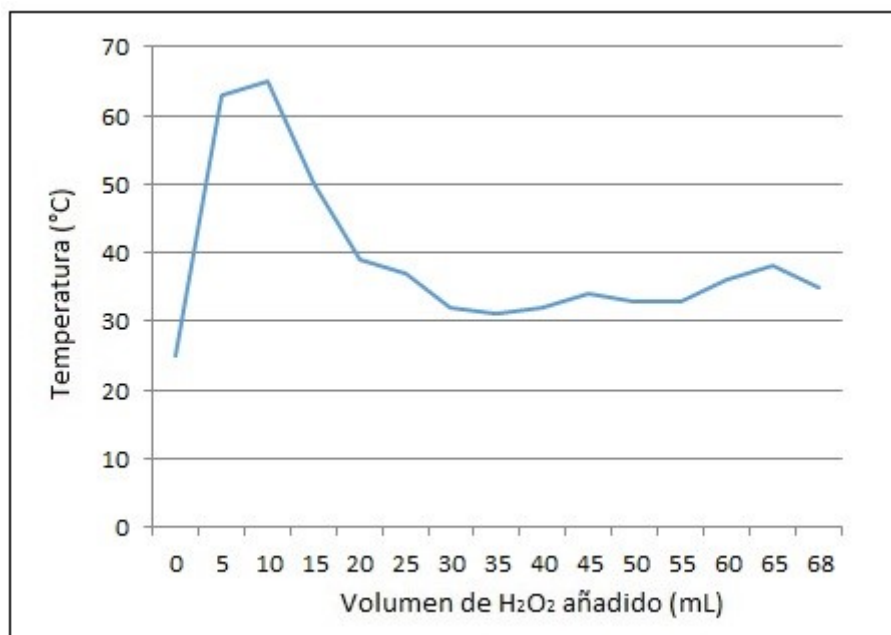


Gráfico 3.10. Curva temperatura vs. volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1- segunda réplica.

Fuente: Elaboración propia

3.5.3. Prueba 4.1 MIXTA 4

Tabla 3.32. Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 – tercera réplica.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen añadido (ml)
0	25	0
5	60	5
10	68	10
15	49	15
20	48	20
25	40	25
30	42	30
35	35	35
40	36	40
45	35	45
50	37	50
55	36	55
60	36	60
65	37	65
70	35	68

Fuente: Elaboración propia



Gráfico 3.11. Curva temperatura vs. volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1- tercera réplica.

Fuente: Elaboración propia

3.5.4. Prueba 4.1 – MIXTA 5

Tabla 3.33. Variación de la temperatura con respecto al volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1 – cuarta réplica.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen añadido (ml)
0	25	0
5	63	5
10	65	10
15	48	15
20	47	20
25	45	25
30	39	30
35	39	35
40	37	40
45	39	45
50	42	50
55	37	55
60	39	60
65	36	65
70	33	68

Fuente: Elaboración propia

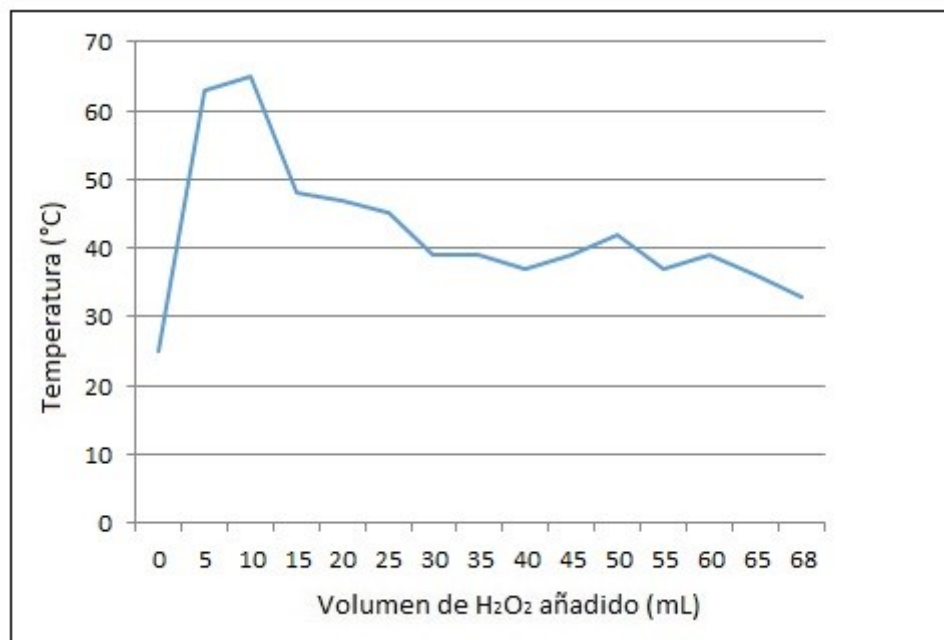


Gráfico 3.12. Curva temperatura vs. volumen añadido de H₂O₂ de la prueba 4.1 MIXTA 1- cuarta réplica.

Fuente: Elaboración propia

3.6. Resultados de las réplicas de 4.1 MIXTA 1

Los dos parámetros objetivos fueron evaluados al final de cada prueba, la siguiente tabla muestra el resultado final de todas las réplicas.

Tabla 3.34. Resultados de los parámetros. de la prueba 4.1 MIXTA 1 y de sus 4 réplicas

Pruebas	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH final
4.1 MIXTA 1	1430	614	7,60
4.1 MIXTA 2	1425	611	7,61
4.1 MIXTA 3	1433	616	7,60
4.1 MIXTA 4	1431	613	7,60
4.1 MIXTA 5	1428	609	7,59

Fuente: Elaboración propia

3.6.1 Análisis estadístico de la prueba 4.1 MIXTA 1

Media de mediciones de DQO

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \frac{1430+1425+1433+1431+1428}{5} = 1429,4$$

Varianza de mediciones

$$\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = (1430-1429,4)^2 + (1425-1429,4)^2 + (1433-1429,4)^2 + (1431-1429,4)^2 + (1428-1429,4)^2 = 37,2$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = 7,44$$

Desviación estándar

$$\sigma = \sqrt{7,44} = 2,73$$

Coefficiente de variación

$$C_v = \frac{\sigma}{\bar{X}} = \frac{2,73}{1429,4} = 0,0019$$

0,0019 x 100% = 0,19% variación respecto a la media

Media de mediciones de COT

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \frac{614+611+616+613+609}{5} = 612,6$$

Varianza de mediciones

$$\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = (614-612,6)^2 + (611-612,6)^2 + (616-612,6)^2 + (613-612,6)^2 + (609-612,6)^2 = 29,2$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = 5,84$$

Desviación estándar

$$\sigma = \sqrt{5,84} = 2,42$$

Coefficiente de variación

$$C_v = \frac{\sigma}{\bar{X}} = \frac{2,42}{612,6} = 0,004$$

0,004 x 100% = 0,4% variación con respecto a la media

Media de mediciones de pH final

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = \frac{7,60+7,61+7,60+7,60+7,59}{5} = 7,60$$

Varianza de mediciones

$$\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = 3(7,60-7,60)^2 + (7,61-7,60)^2 + (7,59-7,60)^2 = 0,0002$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = 0,00004$$

Desviación estándar

$$\sigma = \sqrt{0,00004} = 0,006$$

Coefficiente de variación

$$C_v = \frac{\sigma}{\bar{X}} = \frac{0,006}{7,60} = 0,0008$$

$0,0008 \times 100\% = 0,08\%$ variación respecto a la media

Tabla 3.35. Media de los parámetros finales de las réplicas de la prueba 4.1 MIXTA 1

Prueba	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH final
\bar{X} (réplicas 4.1 MIXTA 1)	1429,4	612,6	1.10
C_v	0,19%	0,4%	0,08%

Fuente: Elaboración propia

Como las réplicas varían muy poco con respecto a la media, la medición de estos parámetros es confiable y se acepta como resultado final, la prueba llamada MIXTA FINAL.

Tabla 3.36. Resultados finales de la prueba MIXTA FINAL

Prueba	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH final
MIXTA FINAL	1429	613	1.10

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.37. Porcentaje de remoción del DQO y COT por tratamiento

Pruebas	% DQO removido	% COT removido
Desorción	17,08	12,41
Foto Fenton (prueba 4)	75,31	72,03
Floculación coagulación	3,82	8,33
Total	96.21%	92,77%

Fuente: Elaboración propia

3.7. Pruebas adicionales

El sulfato ferroso y la luz UV juegan un papel muy importante en el proceso Fenton, para demostrar esto se realizó la prueba siguiente, que consistió en utilizar la misma concentración de peróxido de hidrógeno, en el mismo tiempo de reacción en el reactor UV. Se colocó 500mL de agua tratada mediante desorción con una concentración de $[H_2O_2] = 6M$, luego la DQO y el COT fueron medidos, obteniéndose un resultado de 9124 ppm y 2558 ppm respectivamente.

Por otro lado, se evaluó la descomposición de la muestra usando solo luz UV, a este proceso se lo llamó fotólisis, se lo realizó con un tiempo de reacción de una hora y treinta minutos.

Tabla 3.38. Resultados de pruebas las adicionales.

Prueba	[Fe²⁺]	[H₂O₂]	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
5(sólo peróxido)	0	6M	15124	3559
6(Fotólisis)	0	0	26800	6371

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.39. Porcentaje de remoción del DQO y COT con respecto al agua aireada

Prueba	% DQO removido	% COT removido
5 (sólo peróxido)	51,60	52.10
6(Fotólisis)	14,24	14,25

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.40. Porcentaje de remoción del DQO y COT con respecto al efluente

Prueba	% DQO removido	% COT removido
5 (sólo peróxido)	42,78	45,63
6(Fotólisis)	11,80	12,48

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

4. Discusión y Conclusiones

4.1. Análisis de Resultados

En el efluente no se evidencian sólidos suspendidos a simple vista, en gran parte por que los contaminantes presentan una alta solubilidad en el agua.

El efluente tiene un olor agrio nauseabundo producto de los compuestos altamente volátiles que contiene.

La remoción de los contaminantes en el preparamiento con aireación no es tan alta debido a la presión de las bombas usadas, sin embargo, los resultados muestran una baja en la DQO de 17.08% y en el COT de 12.41% con respecto al efluente.

El pH ácido del agua luego del tratamiento de desorción proporcionó la facilidad de empezar con las pruebas experimentales Foto Fenton con un previo ajuste del mismo desde 2.8 a 3, lo que supondría un alto ahorro de reactivos en una planta industrial Foto Fenton, el hidróxido de sodio fue la sustancia escogida para ajustar el pH ya que este no aportaba con carbonatos o bicarbonatos como lo hacen otros reguladores del pH, los cuales son perjudiciales para el proceso ya que aportan carbono inorgánico.

Con la primera prueba Foto-Fenton se produjo disminución del DQO y COT del 58,41% y 55,81% respectivamente con respecto a las concentraciones iniciales del efluente, la temperatura de la reacción aumentó en su valor máximo (50°C) a los 10 minutos luego de agregar el peróxido de hidrógeno(10ml), luego la temperatura descendió, solo notándose un incremento a los 25 minutos, la temperatura estuvo controlada en este experimento y se logró mantenerla por debajo de los 50°C.

En la segunda prueba Foto-Fenton se observa la disminución del DQO y COT de 59,72% y 58,94%, respectivamente con respecto a las concentraciones iniciales del

efluente, se esperaba que, al duplicar la dosis de peróxido de hidrógeno, la oxidación fuera el doble, pero se comprobó que no es así. La temperatura de la reacción tuvo una mayor estabilidad en este caso, debido a que es una reacción violenta se esperaba un mayor aumento de la temperatura, pero ya vemos que la disminución en la concentración de iones Fe^{2+} afectó a estos parámetros.

En la tercera prueba Foto-Fenton se corrobora como la concentración de iones Fe^{2+} son críticos en el proceso, ya que, al duplicar su dosis, pero manteniendo la misma concentración de peróxido de hidrógeno la remoción adicional al proceso de desorción de los contaminantes presentes en el agua a tratar de la DQO aumentó de 59,72% a 71,31% y el COT de 58,94% a 69,22%. La temperatura ascendió a su nivel máximo 70°C a los 10 minutos, por tanto, se tuvo que proceder a simular un sistema de enfriamiento retirando el vaso y colocándolo sobre agua fría, luego se logró estabilizar la temperatura y continuar el proceso.

En la cuarta prueba se duplica finalmente las concentraciones tanto de peróxido de hidrógeno y de iones Fe^{2+} con respecto a las de la prueba uno, dando como resultado una reacción más violenta muy difícil de controlar en la temperatura de la misma.

La cuarta prueba Foto-Fenton nos arrojó unos resultados altamente favorables provocando la reducción del DQO y COT con respecto al efluente de 75,30% y 72,03%.

En la cuarta prueba la temperatura ascendió hasta 70°C en los 10 minutos, lo que obligó a retirar la muestra del reactor para enfriarla y controlar la descomposición del peróxido de hidrógeno, de esta manera se evidencia un control posterior de la reacción, provocando un descenso en la temperatura por debajo de los 50°C. Sin embargo, con estos resultados solo habían disminuido el valor de la hasta DQO 2868 mg/L, por lo que se aplicó el tratamiento coagulación-floculación (4.1. MIXTA1) logrando la mineralización casi completa de los compuestos tóxicos en el

agua, aun conociendo que al usar este método se generan lodos, se decide aplicarlo debido a que se usa poca cantidad de reactivo (PAQL). La disminución del DQO y COT solo con el proceso de coagulación-floculación fue de 3,81% y 8,32% respectivamente con respecto al efluente a tratar.

Después de la significativa disminución de los dos parámetros objetivo (DQO Y COT) del proceso, se realizó cuatro réplicas de esta cuarta prueba que arrojó los mejores resultados, esto con el objetivo de conocer la variabilidad de los resultados finales obtenidos de cada prueba, entonces se calculó que de las réplicas realizadas los valores de DQO tiene un coeficiente de variación de 0,19%, para el caso del COT dicho valor fue de 0,4% y 0,08% para el pH, estos resultados son aceptables ya que son menores al 10%. También se puede apreciar las mismas tendencias de la temperatura a subir y bajar en los mismos tiempos y concentraciones de H_2O_2 de las réplicas con respecto a la primera ejecutada.

4.2. Conclusiones

La metodología diseñada para la degradación de compuestos peligrosos presentes en las aguas residuales de una industria de diluyentes y químicos industriales logra una mineralización alta de los contaminantes, que podría ser aplicada a niveles industriales en la empresa que las produce, tomando en consideración los parámetros monitoreados durante la experimentación, el diagrama del proceso elaborado muestra el orden de los procesos seguido mostrando una secuencia optima puesto que las condiciones finales muestran excelentes resultados, logrando la eficiencia del proceso.

La desorción aplicada antes del proceso Foto-Fenton, ha ayudado a eliminar parte los compuestos orgánicos volátiles con el uso de un sistema sencillo de aireación.

El método de coagulación-floculación no resulta eficaz logrando un bajo porcentaje de remoción de los contaminantes con valores de la DQO y el COT del 3,81% y 8,32% respectivamente con respecto al efluente a tratar.

La característica violenta de la reacción supone controlar una mayor transferencia de calor hacia el sistema de enfriamiento, lo que se tiene que considerar en caso de llevar el proceso a escala industrial. La generación violenta de calor aumenta con el aumento de la concentración de reactivo oxidante y catalizador.

La dosis con la eficiencia más alta en cuanto a la prueba Foto- Fenton se refiere es: $[H_2O_2] = 6M$ y $[Fe^{2+}] = 0,12M$ de la cuarta prueba, esta dosis en conjunto con las medidas de las otras variables involucradas en el proceso, muestran la más alta mineralización de los compuestos orgánicos, es decir la más alta disminución del carbono orgánico total hasta convertirlos en compuestos totalmente inocuos y de fácil gestión.

Todos los parámetros cuidados durante el proceso, temperatura, tiempo de reacción, concentraciones de H_2O_2 y Fe^{2+} , luz UV, han influido en la efectividad del método, tal es así que se logra una reducción total de 96,21% en el DQO y 92,77% para el COT como resultados de todo el método. Los valores de DQO y COT finales fueron de 1429 mg/l y 613 mg/l respectivamente si los comparamos con los valores de la NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES: RECURSO AGUA. LIBRO VI ANEXO, no cumple, porque la norma señala que el máximo valor permisible para el DQO es de 500 mg/l para su descarga al sistema de alcantarillado público.

La alta degradación de los compuestos tóxicos hace pensar en la posibilidad de lograr la oxidación del 100% de los contaminantes presente en el agua, si se prueban dosis más altas de oxidante y catalizador, y puede ser aplicado a nivel industrial considerando la relación costo-beneficio, la cuál podría ser analizada en un estudio posterior.

4.3. Recomendaciones

Para el manejo de aguas tóxicas es necesario el uso de equipo de la protección personal adecuado y evitar la prolongada exposición a los contaminantes, estos pueden ocasionar perjuicios a la salud, a pesar de tomar estas precauciones se experimentó alergias por la manipulación y exposición a las mismas.

Es necesario que las lámparas UV estén con dirección hacia el recipiente con la muestra para tratar de que esta absorba la radiación directamente, controlar la agitación de la muestra es necesario, la agitación debe ser rápida para asegurar la mezcla homogénea de la muestra.

La radiación UV a la que se sometió a la muestra es capaz de causar quemaduras en la piel, por ello es necesario que el reactor se encienda solo si la caja se encuentra cerrada y el analista lejos de ella, para tomar la muestra se deben apagar las lámparas.

Es importante que el recipiente donde se realiza la desorción sea lo suficientemente profundo para garantizar que el agua no se derrame e incluir un antiespumante inerte, ya que el agua cruda tiende a producir espuma, de manera que se evita que se vierta al exterior del recipiente.

Es aconsejable realizar la desorción con bombas más potentes a las utilizadas en este estudio, para obtener una mayor remoción de compuestos volátiles, en este caso no se contó con otros equipos, sin embargo, a escala industrial se notaría el beneficio de esta operación en la remoción de grandes cantidades de contaminantes de las aguas residuales.

El pH inicial podría no ser ajustado a 3 antes de iniciar de la prueba Foto-Fenton, pero para este estudio se evitó diferir este parámetro con el valor del estudio de referencia para evitar errores.

La sustancia elegida para ajustar el pH no debe competir con el hierro ni con la materia orgánica, en las reacciones Foto Fenton, tampoco debe interferir en las reacciones de oxidación de la materia orgánica, menos aportar carbonatos o bicarbonatos, es por eso que se usó hidróxido de sodio, pero también podría usarse cualquier otra que cumpla las características.

El agua tratada que se obtuvo a pesar de no cumplir con la norma, puede ser usada en el proceso de producción para el lavado de los tanques, puesto que se usa entre 3 m³ hasta 5 m³ de agua potable diarios dependiendo de los requerimientos de los clientes. Esto significaría un ahorro de recursos y beneficiaría al medio ambiente.

Se recomienda optimizar en estudios posteriores las otras dos etapas del proceso, la desorción y la coagulación-floculación con el mismo fin de mejorar la remoción de contaminantes del método.

Se recomienda a partir de este estudio realizar evaluaciones variando los otros parámetros involucrados en el proceso que quedaron fijos, con el fin de aumentar la eficiencia de la degradación de los contaminantes, tales como el rango de longitud de onda de las lámparas usadas, la temperatura, el tiempo de radiación, el pH inicial.

Bibliografía.

Bates, R.G. 1973. Determination of pH, Theory and Practice, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, N.Y.

Blanco Jurado José. (2009, Julio). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. La Universitat Politècnica de Catalunya, 1, 102. 2016, Noviembre 10, De Repositorio UPC Base de datos

Benatti Telles Cláudia & Granhen Tavares Célia Regina (2012). Fenton's Process for the Treatment of Mixed Waste Chemicals, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, Dr. Tomasz Puzyn (Ed.), ISBN: 978-953-307-917-2, InTech.

Berger Sofia. (2016). Wastewater Challenges & Opportunities in Latin America. Octubre 12, 2016, de Water World Sitio web: <http://www.waterworld.com/articles/wwi/print/volume-31/issue-5/technology-case-studies/wastewater-challenges-opportunities-in-latin-america.html>.

Bratby, J. (ed), Coagulants, in Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, second ed., IWA Publishing, London, 2006, pp. 50-68.

CPPS - PNUMA. 2010. Inventario de Fuentes de Contaminación del Pacífico Sudeste. Versión Reducida de las Contribuciones Nacionales, Colombia, Chile, Ecuador, Panamá y Perú.

Ebrahiem E. Ebrahiem, Mohammednoor N. Al-Maghrabi & Ahmed R. Mobarki. (2013, junio 9). Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. Arabian Journal of Chemistry, 235, 6. 2016, Noviembre 13, De Science Direct Base de datos.

Feldman, I. 1956. Use and abuse of pH measurements. *Anal. Chem.* 28: 1859. BRITTON, H.T.S. *Hydrogen Ions*, 4th ed. D. Van Nostrand Co., Princeton, N.J. KOLTHOFF, I.M. & H.A.

Fenton, H.J.H., *J. Chem. Soc.* 65, 899–910

Greenberg Arnold E.. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. EUA: Centennial Edition.

Hach Company. 2000. Procedimientos seleccionados del manual de Hach sobre análisis del agua. En *Manual de Análisis de Agua* (3, 220) EE.UU.: PREFACE.FM.

Hancock, F. E. (1999) Catalytic strategies for industrial water re-use. *Catal. Today* 53(1), 3-9.

Hu Z., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2007). A general kinetic model for biological nutrient removal activated sludge systems – Model development. *Biotech. Bioeng.*

J.C. Crittenden, R.R. Trussel, D.W. Hand, K.J. Howe, G. (2005). Coagulation, mixing and flocculation, in: *Water Treatment: Principles and Design*, second ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2005, pp. 643-779.

Metcalf & Eddy. (1997). *Tratamiento y depuración de las aguas residuales*. editorial labor s.a. España.

Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50

Parag R. C., Aniruddha B. P. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-555.

Pignatello JJ, Oliveros E, Mackay A. Advance Oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Crit Rev Environ Sci Technol.2006;36(1):1– 84.

PNUMA, FLACSO Ecuador Ministerio del Ambiente, BID, ECORAE, PMRC, ESPOL. (2008). GEO Ecuador 2008: Informe sobre el estado del medio ambiente. Ecuador.

Prabir Ghosh, A. N. Samanta & Subhabrata Ray. (2010, junio 30). Cod Reduction of Petrochemical Industry Wastewater Using Fenton's Oxidation. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 88, 6. 2016, noviembre 12, De Wiley Online Library Base de datos

Rodríguez Pliego Gema. (2012). Intensificación del Proceso Fenton para el Tratamiento de Aguas Residuales Industriales. Universidad Autónoma de Madrid, 1, 11. 2016, Noviembre 10, De Repositorio UAM Base de datos.

Sarria V., Pulgarin C. (2004) Desarrollo de procesos fotoquímicos y biológicos acoplados como una alternativa natural para el tratamiento de aguas. Seminario Internacional de Métodos Naturales para el Tratamiento de Aguas Residuales. 108-115.

Sartorius. 2004. Sartorius PB – 11 ph meter manual.

Secretaría Nacional del Agua, SENAGUA. Proyecto CEPAL-GIZ. (2011). Reporte sobre El Estado Situacional del Ecuador en cuanto al manejo de los recursos hídricos. Quito, Ecuador.

Tchobanoglous G, Burton F, Stensel H. (2003). Wastewater engineering. New York: Metcalf & Eddy Inc.

Vogelpohl A., Kim S. M. (2004). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in wastewater treatment. *Journal Industrial Engineering Chemistry*, 10, 33-40.

World Water Council. (2015). Water Crisis. Octubre 13, 2016, de World Water Council
Sitio web: <http://www.worldwatercouncil.org/library/archives/water-crisis/>

Yang Deng & Renzun Zhao. (2015, septiembre 18). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Water Pollution*, 239, 10. 2016, octubre 21, De Springer International Publishing Base de datos.