



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

TESIS DOCTORAL

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE TÉCNICAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN Y BIOFILTROS



Guillermo Francisco Torres Andrade

Las Palmas de Gran Canaria,
España, 2014



**D. ANTONIO NIZARDO BENÍTEZ VEGA, SECRETARIO DEL
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS DE LA
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA,**

CERTIFICA,

Que el Consejo de Doctores del Departamento en su sesión de fecha tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada “TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE TÉCNICAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN Y BIOFILTROS” presentada por el doctorando D. FRANCISCO TORRES ANDRADE y dirigida por los Doctores D. Fco. Javier Araña Mesa y D. José Alberto Herrera Melián.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Art. 6 del Reglamento para la elaboración, defensa, tribunal y evaluación de tesis doctorales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a de febrero de dos mil catorce.



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento: Ingeniería de Procesos

Programa de Doctorado: Ingeniería Ambiental y Desalinización

Titulo de la Tesis

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA
COMBINACIÓN DE TÉCNICAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN Y
BIOFILTROS**

Tesis Doctoral presentada por: D. Francisco Torres Andrade

Dirigida por los Dres. D. Francisco Javier Araña Mesa

D. José Alberto Herrera Melián

El Director,

El Director,

El Doctorando,

Dr. D. Fco. Javier Araña Mesa

Dr. D. José A. Herrera Melián

D. Guillermo F. Torres Andrade

Las Palmas de Gran Canaria, a de de 2014

Dedicatoria

Hoy al mirar atrás puedo entender que desde el preciso momento en que decidí iniciar este proyecto, muchas han sido las personas que de una u otra forma se han visto involucradas.

El primer lugar lo ocupa Dios, pues reconozco que Él es el dador de la vida y el único en el que podría hallar verdadera paz.

Dedicaría este trabajo a muchas personas, pero con certeza diría que mis padres Sr. Ernesto Torres Paredes y Sra. Inés Andrade Guzmán merecen el más grande agradecimiento pues qué sería de mí sin las imperecederas enseñanzas que ellos me han regalado en la vida.

A mi familia, mis nietos que ocupan un lugar muy especial en mi corazón y son la alegría de mis días, mis hermanos y mi tía a quienes amo con toda el alma y en mis pensamientos siempre están presentes.

A mi equipo de colaboradores del Centro de Estudios del Medio Ambiente de la Escuela Superior Politécnica del Litoral, José, David, María, Vanessa, Diana, Nadia, Enrique, Laila, Astrid, Rafael, Kevin, y muchos otros que sin limitar esfuerzos me han brindado total colaboración profesional y sin el valioso apoyo moral que he recibido de su parte el camino hubiera sido diferente.

A mis muy estimados directores de tesis Dr. D. Francisco Javier Araña y Dr. D. José Alberto Herrera por su invalorable orientación a lo largo del desarrollo de este trabajo doctoral.

A la Universidad de las Palmas de Gran Canaria por abrirme sus puertas y permitirme el privilegio de ser parte de su programa doctoral y a todos los profesores del CIDIA por haber compartido conmigo sus valiosos conocimientos.

A todos vayan mis más cálidas palabras de gratitud.

.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Distribución mundial del agua	2
1.2 Distribución del agua en el Ecuador	3
1.3 Descargas de efluentes en cuerpos de agua naturales	5
1.4 Legislación ambiental ecuatoriana con respecto al recurso agua	8
1.5 Descripción de los principales parámetros considerados en el análisis de efluente	17
1.6 La industria ecuatoriana y su desempeño ambiental	21
1.7 Industrias representativas y contaminantes en el Ecuador	27
1.7.1 Industria agropecuaria	27
1.7.2 Industria alimenticia	28
1.7.3 Industria gráfica	28
1.7.4 Industria textil	29
1.7.5 Industria hidrocarburífera	30
1.8 Bibliografía	33

CAPÍTULO 2. PROCESOS CONVENCIONALES Y AVANZADOS DE OXIDACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

2.1. Procesos convencionales de efluentes industriales	41
2.1.1. Tratamiento Biológico	45
2.1.1.1 Procesos Aeróbicos	45
2.1.1.2 Proceso Anaeróbicos	47
2.2. Fotoquímica	49
2.2.1 Foto-activación	50
2.2.2. Procesos fotoquímicos	51
2.3. Procesos avanzados de oxidación	53
2.3.1 Técnicas no fotoquímicas de oxidación	55
2.3.1.1. Peróxido de hidrógeno	55
2.3.1.2. Ozonización en medio alcalino	56
2.3.1.3. Ozonización con peróxido de hidrógeno	57
2.3.1.4. Oxidación electroquímica	58
2.3.1.5. Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	58
2.3.1.6. Plasma no térmico	59
2.3.1.7. Descarga electrohidráulica	59
2.3.1.8. Oxidación de agua supercrítica	59

2.3.2. Técnicas fotoquímicas de oxidación	60
2.3.2.1. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío	60
2.3.2.2. UV/Peróxido de Hidrógeno	61
2.3.2.3. UV/ozono	62
2.3.2.4. Ferrioxalato y otros complejos de Fe	63
2.3.3. Proceso de Fenton	64
2.3.4. Fotodegradación homogénea	66
2.3.4.1. Proceso de Foto-Fenton	66
2.4 Bibliografía	69

CAPÍTULO 3. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

3.1 Industria agropecuaria	86
3.2 Industria de alimentos	87
3.3 Industria gráfica	87
3.4 Industria textil	88
3.5 Industria hidrocarburífera	88
3.6 Bibliografía	90

CAPITULO 4. TÉCNICAS ANALÍTICAS Y EXPERIMENTALES

4.1 Técnicas analíticas	95
4.1.1. Reactivos y materiales empleados	96
4.1.1.1. Carbono Orgánico Total (COT)	96
4.1.1.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO)	96
4.1.1.3. Demanda Bioquímica de oxígeno (DBO ₅)	96
4.1.1.4. Fenoles	97
4.1.1.5. Coliformes Fecales	97
4.1.1.6. Color	97
4.1.1.7. Toxicidad	97
4.1.1.8. Espectroscopia infrarroja	98
4.1.1.9. Otros reactivos	98
4.1.2. Fundamentos básicos de los principales métodos instrumentales de análisis empleados	98
4.1.2.1. Carbono Orgánico Total (COT)	98
4.1.2.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO)	101
4.1.2.3. Demanda Bioquímica de oxígeno (DBO ₅)	102
4.1.2.4. Fenoles	103

4.1.2.5. Coliformes Fecales	104
4.1.2.6. Color	105
4.1.2.7. Toxicidad	106
4.1.2.8. Cromatografía Iónica	108
4.1.2.9. Análisis CRETIB de lodos	109
4.1.2.10 Determinación permanganimétrica del peróxido de hidrógeno residual.	114
4.1.2.11 Determinación de sólidos sedimentables	115
4.1.2.12 Método cromatográfico de extracción líquido-líquido para la determinación de PAHs	115
4.1.2.13 Determinación de GRO y DRO	116
4.1.2.14 Determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo	117
4.2 Técnica Experimental	120
4.2.1 Preparación del efluente	120
4.2.2 Dosificación del peróxido de hidrógeno	121
4.2.3 Proceso de Fenton	121
4.2.4 Proceso de foto-Fenton	123
4.2.5 Filtros y Biofiltros	124
4.2.6 Métodos Convencionales: Floculación y Coagulación	125
4.2.7 Tratamiento estadístico de los resultados	126
4.3 Bibliografía	129

CAPÍTULO 5. TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE LA INDUSTRIA AGROPECUARIA

5.1 Descripción del proceso de la industria agropecuaria	133
5.2 Tratamientos convencionales utilizados actualmente	134
5.3 Objetivos del capítulo	135
5.4 Caracterización del efluente de industria agropecuaria	135
5.5 Efecto del pH en la carga orgánica del efluente tratado por lodos activados	137
5.6 Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación	139
5.6.1 Estudios con sólo peróxido de hidrógeno	139
5.6.2 Efecto de la radiación UV en la reacción de oxidación con H_2O_2	143
5.6.3 Proceso de Fenton aplicado a efluentes de la industria agropecuaria	146
5.6.3.1 Determinación de la dosis H_2O_2 .	146
5.6.3.3 Determinación de la dosis de Fe(II)	150
5.6.4.3 Efecto de la temperatura en la reacciones de Fenton	154
5.6.4 Proceso de foto-Fenton	159

5.7	Análisis de lodos generados en las reacciones de Fenton	163
5.8	Tratamiento con filtros biológicos	165
5.8.1	Tratamiento al efluente de la industria agropecuaria	166
5.8.2	Combinación del proceso de Fenton con biofiltros	169
5.9	Propuesta del sistema de tratamiento	171
5.10	Conclusiones	172
5.11	Bibliografía	174

CAPÍTULO 6. TRATAMIENTO DEL EFLUENTES DE LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

6.1	la industria alimentaria	183
6.2	Tratamiento convencionales utilizados actualmente	187
6.3	Objetivos del capítulo	188
6.4	Caracterización del efluente de la industria alimentaria	188
6.4.1	Efecto del pH en el efluente de la Industria de alimentos	190
6.5	Tratamiento del efluente con peróxido de hidrógeno	192
6.6	Proceso de Fenton	195
6.6.1	Efecto de la dosis de sulfato de hierro	201
6.6.2	Efecto de la temperatura en las reacciones de Fenton	204
6.7	Proceso de foto-Fenton	206
6.8	Efecto del estado físico del catalizador de Fe(II)	215
6.9	Análisis de lodos generados en las reacciones de Fenton	218
6.9.1	Análisis de corrosión de los lodos	218
6.9.2	Análisis de reactividad de los lodos	220
6.10	Aplicación de métodos biológicos combinados	221
6.10.1	Combinación del tratamiento de Fenton con Biofiltro aplicado al efluente de procesamiento de cerezas	222
6.10.2	Combinación del tratamiento de Fenton con biofiltros aplicado al efluente de procesamiento de fresas	225
6.10.3	Combinación del tratamiento de Fenton con biofiltros aplicado al efluente de procesamiento de tomates	230
6.11	Propuesta del sistema de tratamiento	231
6.12	Conclusiones	236
6.13	Bibliografía	238

CAPÍTULO 7. TRATAMIENTO DEL EFLUENTES DE LA INDUSTRIA GRÁFICA

7.1	La industria gráfica	251
7.2	Tratamientos convencionales utilizados actualmente	259
7.3	Objetivos del capítulo	260
7.4	Caracterización del efluente de la industria gráfica	260
7.5	EC50 del agua residual de la industria gráfica investigada	262
7.6	Efecto del pH en la toxicidad y los niveles de COT	263
7.7	Efecto de la decantación previa de la muestra	266
7.8	Proceso de Fenton	267
7.8.1	Efecto de la concentración de H_2O_2	267
7.8.2	Efecto de la concentración del sulfato de hierro	277
7.8.3	Efecto de la temperatura en las reacciones de Fenton	282
7.8.4	Efecto de los sólidos en las reacciones de Fenton	289
7.9	Proceso de foto-Fenton	291
7.10	Análisis de los lodos generados por el efluente de la industria gráfica	297
7.10.1	Determinación de la cantidad de lodos generados a por el proceso de Fenton	297
7.10.2	Análisis de corrosión de los lodos	299
7.10.3	Reactividad de los lodos	301
7.10.3.1	Análisis de metales pesados	302
7.10.4	Análisis de toxicidad	304
7.11	Tratamiento del efluente de la industria gráfica con filtros, biofiltros y TAOs	305
7.11.1	Aplicación de filtros y biofiltros	305
7.11.2	Efecto del lavado del picado de palmera	309
7.11.3	Combinación de biofiltros y el proceso de Fenton	311
7.12	Propuesta del sistema de tratamiento	320
7.13	Conclusiones	323
7.14	Bibliografía	325

CAPÍTULO 8. TRATAMIENTO DEL EFLUENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL

8.1	La Industria textil	337
8.2	Tratamientos convencionales utilizados actualmente	338
8.3	Objetivos del capítulo	340
8.4	Caracterización del efluente de la industria textil	340
8.4.1	Efecto del pH en la carga orgánica del agua residual	345

8.5	Aplicación de proceso avanzado de oxidación	347
8.5.1	Tratamiento con solo H_2O_2	347
8.5.2	Tratamiento de Fenton	356
8.5.2.1	Determinación de la dosis óptima de sales de $Fe(II)$	356
8.5.3	Influencia de la temperatura en las reacciones de Fenton	365
8.5.4	Efecto de los sólidos en suspensión en el proceso de Fenton	368
8.6	Proceso de foto-Fenton	370
8.7	Biofiltros	377
8.8	Análisis de los lodos generadores	380
8.8.1	Análisis de corrosión de los lodos	380
8.8.2	Análisis de reactividad de lodos	384
8.8.3	Toxicidad de los lodos	386
8.8.4	Observaciones del IR de los lodos del efluente y los generadores por el tratamiento de Fenton	387
8.9	Propuesta del sistema de tratamiento	389
8.10	Conclusiones	391
8.11	Bibliografía	393

CAPÍTULO 9. TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON HIDROCARBUROS

9.1	Aguas contaminadas con hidrocarburos	401
9.2	Tratamientos convencionales utilizados actualmente	403
9.3	Objetivos del capítulo	405
9.4	Caracterización de las aguas contaminadas con hidrocarburos	406
9.5	Evaluación de la muestra sintética preparada con diesel y gasolina	409
9.5.1	Aplicación de las TAOs en la descontaminación de aguas afectadas por la presencia de hidrocarburos derivados de petróleo	411
9.5.2	Efecto de la concentración de $Fe(II)$ en el tratamiento de aguas contaminadas con hidrocarburos	418
9.5.3	Efecto de la concentración de H_2O_2	426
9.5.4	Efecto de la longitud de onda de la radiación UV	431
9.6	Aguas contaminadas con BTEXs	436
9.7	Tratamiento de aguas reales contaminadas con hidrocarburos	446
9.7.1	Efecto del pH en la carga orgánica del efluente residual	446
9.7.2	Aplicación de procesos avanzados de oxidación	447

9.8	Propuesta del sistema de tratamiento	455
9.9	Conclusiones	456
9.10	Bibliografía	458

CAPÍTULO 10. RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

10	Resumen y conclusiones generales	469
10.1	Industria agropecuaria	476
10.2	Industria de alimentos	476
10.3	Industria gráfica y textil	476
10.4	Aguas contaminadas con hidrocarburos	477
10.5	Filtros biológicos	477
10.6	Evaluación de costes	478

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Consumo de agua por habitante en las principales ciudades del Ecuador	4
Tabla 1.2	Parámetros de los niveles guía de la calidad del agua para riego	11-12
Tabla 1.3	Límite de descarga al sistema de alcantarillado público	12-14
Tabla 1.4	Límite de descarga a un cuerpo de agua dulce	14-16
Tabla 1.5	Límites permisibles para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados, inclusive lavado y mantenimiento de tanques y vehículos.	16-18
Tabla 1.6	Principales contaminantes que se vierten a las aguas superficiales de acuerdo al sector industrial	21-22
Tabla 1.7	Estructura Jerárquica del CIIU (Versión 4).	23
Tabla 1.8	Sectores Industriales seleccionados para el estudio	24-25
Tabla 2.1	Resumen de operaciones unitarias vinculadas con los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales.	41
Tabla 2.2	Clasificación de las Técnicas Avanzadas de Oxidación utilizadas en tratamiento de aguas residuales	55
Tabla 2.3	Ventajas y limitaciones de la técnica electroquímica aplicada al tratamiento de aguas residuales industriales en comparación con las técnicas químicas convencionales.	58
Tabla 2.4	Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante la reacción de Fenton	65-66
Tabla 4.1	Técnicas analíticas para medición de los parámetros de calidad de los efluentes	95
Tabla 4.2	Límites permisibles en el extracto del proceso de lixiviación	112-113
Tabla 4.3	Solubilidad de las fracciones analíticas de Hidrocarburos Totales de Petróleo	118-119
Tabla 4.4	Relaciones $[H_2O_2] / [COT]_0$ y $[Fe] / [COT]_0$ para las reacciones de Fenton.	121
Tabla 4.5	Relaciones $[H_2O_2]/[Fe]$ empleadas en las reacciones de Fenton con temperatura	122
Tabla 4.6	Ejemplo de tabla de datos para determinación de la dosis de	127

	H ₂ O ₂ .	
Tabla 5.1	Caracterización físico-química del efluente de industria agropecuaria original	136
Tabla 5.2	Caracterización físico-química del efluente de la industria agropecuaria investigada después del tratamiento biológico con lodos activados.	136-137
Tabla 5.3	Relaciones [H ₂ O ₂]/[COT] ₀ para determinación de la dosis óptima de H ₂ O ₂ .	140
Tabla 5.4	Relaciones [Fe]/[COT] ₀ para la determinación óptima de Fe(II) en las reacciones de Fenton	150
Tabla 5.5	Ensayos de corrosividad en lodos generados en las reacciones de Fenton aplicadas al efluente de la industria agropecuaria.	163-164
Tabla 5.6	Condiciones de operación de los filtros biológicos estudiados.	167
Tabla 5.7	Parámetros físico-químicos del efluente tratado por etapas, combinando el proceso de Fenton con biofiltros.	170
Tabla 5.8	Resultados de la remoción de contaminantes en el efluente de la industria agropecuaria, por diferentes tratamientos.	171
Tabla 6.1	Aportación de carga orgánica por procesamiento de diferentes frutas en la industria de alimentos.	185
Tabla 6.2	Características fisicoquímicas del efluente original de la industria alimentaria estudiada.	189
Tabla 6.3	Relaciones empleadas en experimentos variando dosis de peróxido de hidrógeno y manteniendo constante una dosis de sulfato de hierro (II) como catalizador.	195-196
Tabla 6.4	Velocidad de corrosión del cobre, zinc y hierro provocada por lodos generados en las reacciones de Fenton del efluente del procesamiento de cerezas.	219
Tabla 6.5	Condiciones de operación del filtro de balsa blanca	222
Tabla 6.6	Condiciones de operación de los biofiltros	226
Tabla 6.7	Parámetros fisicoquímicos del efluente proveniente de procesamiento de fresas antes y después de aplicar el tratamiento biológico	227
Tabla 6.8	Estimación de costes de operación.	234
Tabla 6.9	Detalle del sistema de tratamiento de agua empleado actualmente por la industria alimenticia estudiada	235

Tabla 7.1	Grupos y productos de la industria gráfica.	252-253
Tabla 7.2	Composición de los productos químicos utilizados en los procesos de la industria gráfica.	256-258
Tabla 7.3	Caracterización físico-química de efluentes de la industria gráfica.	261
Tabla 7.4	Toxicidad del efluente a diferentes valores de pH.	265
Tabla 7.5	Relaciones $[Fe]/[COT]_0$, $[H_2O_2]/[COT]_0$ y $[H_2O_2]/[Fe]$ para determinación de la dosis óptima de peróxido de hidrógeno.	268
Tabla 7.6	Relaciones $[H_2O_2]/[COT]_0$ y $[Fe]/[COT]_0$ para la determinación de la dosis óptima de Fe(II) empleando 200 mM H_2O_2 .	277
Tabla 7.7	Variación de COT durante el proceso de Fenton aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) en agua residual con diferentes niveles de SST; pH 3, T=25°C.	290
Tabla 7.8	Datos del análisis de la velocidad de corrosión del cobre, zinc y hierro provocada por lodos generados en reacciones de Fenton.	300
Tabla 7.9	Concentración de los iones Fe, Al y Cu en los lodos para diferentes tratamientos.	303
Tabla 7.10	Resultados obtenidos con una muestra filtrada por los filtros y biofiltros.	306
Tabla 7.11	Efecto del tipo de filtro en la remoción de materia orgánica y toxicidad	307
Tabla 7.12	Comparación de los tratamientos aplicados al efluente de la industria gráfica.	310
Tabla 7.13	Comparación de los tratamientos aplicados al efluente de la industria gráfica.	311
Tabla 7.14	Resultados de COT y toxicidad al aplicar el proceso 1 (Fenton + biofiltro de arena).	313
Tabla 7.15	Resultados de COT y toxicidad al aplicar el proceso 2 (biofiltro de arena + Fenton).	313
Tabla 7.16	Resultados de COT y toxicidad al aplicar el proceso 3 (biofiltro de palmera + Fenton)	314
Tabla 7.17	Resultados de COT y DQO luego de aplicar el proceso 3 modificado (biofiltro de palmera + Fenton)	315
Tabla 7.18	Condiciones de operación de los biofiltros de balsa y palmera.	316-317
Tabla 7.19	Análisis de COT, DBO_5 , DQO, índice de biodegradabilidad y	317

estado de oxidación promedio luego de aplicar los procesos 4 y 5.

Tabla 7.20	Resultados de COT, DBO ₅ , DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 50 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II) y posterior tratamiento con biofiltro de balsa.	320
Tabla 7.21	Estimación de costes de operación.	322-323
Tabla 8.1	Insumos químicos utilizados en la industria textil.	342
Tabla 8.2	Concentraciones típicas de los agentes contaminantes por proceso.	343
Tabla 8.3	Caracterización físico-química del efluente de las industrias textiles investigadas.	343
Tabla 8.4	Análisis de la composición del efluente de la industria 3.	344
Tabla 8.5	Relaciones [H ₂ O ₂]/[COT ₀] aplicadas en pruebas con solo peróxido de hidrógeno de la industria textil 3.	348
Tabla 8.6	Relaciones [H ₂ O ₂]/[COT ₀] aplicadas en los ensayos con solo peróxido de hidrógeno en la industria textil 2.	353
Tabla 8.7	Eficiencias de remoción obtenidas en pruebas aplicando solo peróxido de hidrógeno a las industrias 2 y 3.	356
Tabla 8.8	Concentraciones Fe(II) y H ₂ O ₂ aplicadas en el tratamiento de Fenton de la Industria textil 2.	358
Tabla 8.9	Relaciones [Fe]/[COT ₀] y dosis de Fe(II) aplicadas en el tratamiento de Fenton de la Industria 3.	361
Tabla 8.10	Eficiencias de remoción obtenidas en el proceso de Fenton aplicado a las industrias 2 y 3.	364
Tabla 8.11	Comparación de los tratamientos aplicados a las aguas residuales de la industria textil 2 investigada a las 2 horas de tratamiento.	376
Tabla 8.12	Comparación de los tratamientos aplicados a las aguas residuales de la industria textil 3 investigada.	377
Tabla 8.13	Condiciones de operación de los filtros biológicos estudiados.	379
Tabla 8.14	Resultados de COT y toxicidad luego de aplicar los diferentes lechos filtrantes a diferentes condiciones de pH.	379
Tabla 8.15	Resultados de COT, toxicidad, DQO y DBO ₅ luego de aplicar los diferentes lechos filtrantes a diferentes condiciones de pH.	380
Tabla 8.16	Ensayos de corrosividad en lodos generados en las reacciones de Fenton del efluente de la industria de textil.	381

Tabla 8.17	Ensayos de corrosividad de lodos generados en el tratamiento actual del efluente de la industria textil.	383
Tabla 8.18	Estimación de costes de operación para la industria textil.	389
Tabla 9.1	Caracterización físico-química del efluente de la estación de combustibles investigada.	406-407
Tabla 9.2	Concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en el efluente original de la estación de servicios.	407-408
Tabla 9.3	Caracterización de la muestra sintética (M1).	409-410
Tabla 9.4	Remoción de hidrocarburos en la muestra M1 aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 1 mM Fe(II).	415
Tabla 9.5	Constantes cinéticas de pseudo primer orden para diferentes dosis de Fe(II) aplicadas a las reacciones de foto-Fenton con 200 mM de H ₂ O ₂ .	421
Tabla 9.6	Caracterización de la muestra sintética M2.	437
Tabla 9.7	Caracterización de la muestra M2 luego de 4 horas de reacción, al aplicar 200 mM H ₂ O ₂ + 1 mM de Fe(II).	443
Tabla 9.8	Caracterización del efluente real luego de 4 horas de reacción, al aplicar 200 mM H ₂ O ₂ + 1 mM de Fe(II).	450-451
Tabla 9.9	Resultados de la remoción de contaminantes en el agua contaminada por hidrocarburos, por diferentes tratamientos.	455-456
Tabla 10.1	Relaciones [H ₂ O ₂]/[TOC] y [H ₂ O ₂]/DQO iniciales y finales empleando las dosis óptimas en cada industria investigada	473

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Distribución del Potencial Hídrico	5
Figura 1.2	Actividad petrolera ecuatoriana para el 2016	31
Figura 2.1	Esquema de tratamiento convencional para vertidos industriales no tóxicos	45
Figura 2.2	Principio de lodos activados	46
Figura 2.3	Sistema biológico de membranas	47

Figura 2.4	Modelo del sistema de foto-Fenton.	67
Figura 4.1	Analizador Shimadzu TOC-V	101
Figura 4.2	Termorreactor HACH 45600	102
Figura 4.3	Medidor de oxígeno disuelto	103
Figura 4.4	Espectrofotómetro 20 Genesys.	104
Figura 4.5	Equipo de filtración de membrana	105
Figura 4.6	Recuento de coliformes fecales por método unidades formadoras de colonias (UFC).	105
Figura 4.7	Espectrofotómetro HACH DR 2800	106
Figura 4.8	Microtox, OPTOCOMP 1.	107
Figura 4.9	Incubadora, Berotzx.	108
Figura 4.10	Bacterias <i>Vibrio fischeri</i>	108
Figura 4.11	Muestras preparadas para medición	109
Figura 4.12	Cromatógrafo Iónico DIONEX	109
Figura 4.13	Reactor de trabajo con agitación continua controlada	123
Figura 4.14	Biofiltro con un lecho de picado de balsa y una base de grava	125
Figura 4.15	Equipo para prueba de jarras	126
Figura 5.1	Proceso general de la producción de aguas residuales en instalaciones de crianza de porcinos.	134
Figura 5.2	Efecto del pH en el COT del efluente de la industria agropecuaria	138
Figura 5.3	Aspecto del efluente de industria agropecuaria regulado a pH: 3, 4, 5, 6 y 7.	139
Figura 5.4	Variación del COT a distintas dosis de H ₂ O ₂ después de 1 y 2 horas de reacción; pH 3, T=25°C.	140
Figura 5.5	Variación de la DQO a distintas dosis de H ₂ O ₂ después de 1 y 2 horas de reacción; pH 3, T=25°C.	141
Figura 5.6	Variación del color a distintas dosis de H ₂ O ₂ después de 1 y 2 horas de reacción; pH 3, T=25°C.	141
Figura 5.7	Variación de los coliformes fecales luego de 5 minutos de reacción aplicando 14, 28, 42, 56 y 70 mM H ₂ O ₂ ; pH 3, T=25°C.	142
Figura 5.8	Variación del color durante la reacciones de oxidación con y sin radiación UV, aplicando dosis de 14 mM H ₂ O ₂ ; pH 3, T=25°C	144
Figura 5.9	Remoción de DQO, COT y color con 14 mM H ₂ O ₂ con y sin radiación UV después de dos horas de reacción; pH 3, T=25°C.	145
Figura 5.10	Variación del COT durante las reacciones de Fenton aplicando dosis de 14 y 28 mM H ₂ O ₂ y manteniendo constante una dosis de	147

	0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.	
Figura 5.11	Variación de la DQO durante las reacciones de Fenton aplicando dosis de 14 y 28 mM H ₂ O ₂ y manteniendo constante una dosis de 0.7 mM Fe (II); pH 3, T=25°C.	148
Figura 5.12	Variación del color durante las reacciones de Fenton aplicando dosis de: 14 y 28 mM H ₂ O ₂ , manteniendo constante una dosis de 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.	148
Figura 5.13	Remoción del color, DQO y COT a las dos horas de reacción aplicando 14 mM H ₂ O ₂ y variando la relación [Fe ²⁺]/[COT]: 0.01, 0.05 y 0.1; pH 3, T=25°C.	151
Figura 5.14	Remoción del color durante las reacciones de Fenton manteniendo constante una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y variando la relación [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺] en 0.01, 0.05, 0.1; pH 3, T=25°C.	152
Figura 5.15	Variación de la DQO durante las reacciones de Fenton manteniendo constante una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y variando la relación [H ₂ O ₂]/[Fe(II)] en 0.01, 0.05, 0.1; pH 3, T=25°C.	153
Figura 5.16	Variación de la DQO y el COT a las 2 horas de reacción manteniendo constante una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y variando la relación [H ₂ O ₂]/[Fe(II)]: 0.01, 0.05, 0.1; pH 3, T=25°C.	153
Figura 5.17	Variación del COT durante las reacciones de Fenton aplicando una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C, 30°C, 40°C y 70°C.	155
Figura 5.18	Cinética de pseudo primer orden del COT durante las reacciones de Fenton aplicando una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C y 70°C.	155
Figura 5.19	Correlación lineal entre el porcentaje de remoción del COT y la temperatura de reacción a los 30 minutos de reacción aplicando una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C, 30°C, 40°C y 70°C.	156
Figura 5.20	Variación de la DQO durante las reacciones de Fenton aplicando una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C y 70°C.	157
Figura 5.21	Remoción del COT, DQO y color a las 2 horas del tratamiento de Fenton aplicando una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C, 30°C, 40°C y 70°C.	157
Figura 5.22	Aspecto de las muestras luego de 2 horas de tratamiento pH 3 aplicando: a) 14 y 28 mM H ₂ O ₂ y 28 mM H ₂ O ₂ con UV, T=25°C; b)	158

	14 mM H ₂ O ₂ y 0.7 mM Fe(II), a T=25°C y 30°C.	
Figura 5.23	Variación del COT durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton (UV= 254 nm) aplicando una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.	160
Figura 5.24	Variación de la DQO durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton (UV= 254 nm) aplicando una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y 0.7mM Fe(II); pH 3, T=25°C.	161
Figura 5.25	Variación del color durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton (UV= 254 nm) aplicando una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.	162
Figura 5.26	Remoción del COT, DQO y color a las 2 horas de los tratamientos de Fenton y foto-Fenton (UV=254 nm) aplicando una dosis de 14 mM H ₂ O ₂ y 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.	163
Figura 5.27	Aspecto de las láminas empleadas en la prueba de corrosividad: a) cobre, b) zinc, y c) hierro; antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo con lodos generados en las reacciones de Fenton	164
Figura 5.28	Lodos generados por las reacciones de Fenton, a) antes de agregar NaOH y H ₂ SO ₄ y b) después de agregar NaOH y H ₂ SO ₄ .	165
Figura 5.29	Diagrama esquemático de la columna a escala de laboratorio.	167
Figura 5.30	Variación del color durante la filtración a través de balsa y palmera	168
Figura 5.31	Variación del COT, la DQO y la DBO ₅ luego de aplicar el tratamiento con biofiltros de balsa y palmera	169
Figura 5.32	Sistema de tratamiento combinando el proceso de Fenton y el biofiltro de palma.	170
Figura 5.33	Sistema de tratamiento basado en el proceso de Fenton a 30°C para la decoloración y desinfección del agua residual pre-tratada por procesos de lodos activados u otros convencionales.	172
Figura 6.1	Proceso general para la producción de concentrados de frutas en la industria de alimentos investigada.	186
Figura 6.2	Efluente de la industria de alimentos (procesamiento de cerezas) regulado a pH: 3, 4, 5 y 6.	191
Figura 6.3	Efluente de la industria de alimentos (procesamiento de tomates) regulado a pH: 3, 4, 5 y 6.	191
Figura 6.4	Variación del a) COT y b) DQO después de 2 y 12 horas de reacción aplicando 50, 100, 150 y 200 mM H ₂ O ₂ ; pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.	193

Figura 6.5	Aspecto del efluente de procesamiento de cerezas luego de 2 horas de tratamiento con 50, 100, 150 y 200 mM H ₂ O ₂ ; pH 3, T= 25°C.	195
Figura 6.6	Efluente del procesamiento de cerezas: original (izquierda), con reactivos de Fenton (derecha).	196
Figura 6.7	Variación del a) COT, y b) DQO, luego de 2 y 12 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, y 200 mM H ₂ O ₂ manteniendo una dosis de 2.5 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.	197
Figura 6.8	Variación del a) COT, b) DQO y c) DBO ₅ luego de 2 y 12 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, y 200 mM H ₂ O ₂ manteniendo una dosis de 2.5 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de tomates.	198-199
Figura 6.9	Variación de la DQO durante las reacciones de Fenton aplicando 50, 100, 150, y 200 mM H ₂ O ₂ manteniendo una dosis de 2.5 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente proveniente del procesamiento de tomates.	200
Figura 6.10	Variación del COT luego de 1 y 12 horas de reacción aplicando 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 5 mM Fe (II) manteniendo una dosis de 50 mM H ₂ O ₂ ; pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de tomates.	202
Figura 6.11	Variación de la conductividad eléctrica durante las reacciones de Fenton aplicando 0.5, 1, 1.5, 2 y 5 mM Fe (II) manteniendo una dosis de 50 mM H ₂ O ₂ ; pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de tomates.	203
Figura 6.12	Variación del a) COT y b) DQO durante las reacciones de Fenton aplicando 50 mM H ₂ O ₂ y 1.5 mM Fe(II) a 30°C, 40°C, 50°C y 60°C. Efluente del procesamiento de tomates.	204-205
Figura 6.13	Efluente original regulado a pH 3 (izquierda), y efluente con 100 mM H ₂ O ₂ y 2.5 mM Fe(II) al inicio de la reacción (derecha).	207
Figura 6.14	Aspecto del efluente durante el tratamiento de foto-Fenton con 100 mM H ₂ O ₂ y 2.5 mM Fe(II) a las 2 horas de reacción.	207
Figura 6.15	Variación del a) COT, b) DQO y c) DBO ₅ durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton aplicando 100 mM H ₂ O ₂ y 2,5 mM Fe(II); pH 3, t=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.	208-209
Figura 6.16	Variación del índice de biodegradabilidad durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton aplicando 100 mM H ₂ O ₂ y 2,5 mM Fe(II);	210

	pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.	
Figura 6.17	Variación de a) pH y b) conductividad eléctrica antes y después de aplicar procesos avanzados de oxidación con dosis de 100 mM H ₂ O ₂ y 2,5 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.	211
Figura 6.18	Variación del peróxido de hidrógeno residual durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton aplicando 100 mM H ₂ O ₂ y 2.5 mM Fe(II). Efluente del procesamiento de cerezas.	213
Figura 6.19	Variación de la temperatura durante las reacciones de foto-Fenton aplicando 100 mM H ₂ O ₂ y 2,5 mM Fe(II). Efluente del procesamiento de cerezas.	214
Figura 6.20	Variación del COT, DQO y DBO ₅ luego de 2 horas de las reacciones de Fenton y foto-Fenton aplicando 100 mM H ₂ O ₂ y 2.5 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.	215
Figura 6.21	Reactor de cinco litros de capacidad con agitación continua para el tratamiento de Fenton del efluente de la industria de alimentos.	216
Figura 6.22	Variación de conductividad eléctrica y pH luego de 2 horas de reacción aplicando 100 mM H ₂ O ₂ y 2.5 mM Fe(II) en estado sólido y en solución. Efluente del procesamiento de cerezas.	217
Figura 6.23	Variación del COT y DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 100 mM H ₂ O ₂ y 2.5 mM Fe(II) en estado sólido y en solución. Efluente del procesamiento de cerezas.	218
Figura 6.24	Resultados de las pruebas de corrosividad a) lámina de cobre, b) lámina de zinc, y c) lámina de hierro; antes y después del ensayo con lodos generados en las reacciones de Fenton.	220
Figura 6.25	Lodos generados en las reacciones de Fenton: a) antes de agregar NaOH y H ₂ SO ₄ , b) después de la prueba de reactividad.	221
Figura 6.26	Biofiltro de aserrín de balsa blanca a escala de laboratorio empleado en las pruebas.	223
Figura 6.27	Proceso 1, empleado para el tratamiento del afluente de la industria de alimentos.	223
Figura 6.28	Variación del COT y DQO luego de aplicar el tratamiento de Fenton con 100 mM H ₂ O ₂ y 2.5 mM Fe(II) y el tratamiento con biofiltro de balsa blanca; T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.	224
Figura 6.29	Proceso 2, empleado para el tratamiento del efluente de la	224

	industria de alimentos.	
Figura 6.30	Variación del COT y DQO luego de aplicar el tratamiento con biofiltro de balsa blanca y el tratamiento de Fenton con 50 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II); T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.	225
Figura 6.31	Sistema de filtros biológicos de balsa blanca (derecha) y palmera (izquierda).	226
Figura 6.32	Variación del COT y DQO luego de aplicar el tratamiento con biofiltro de balsa blanca y el tratamiento de Fenton con 300 mM H_2O_2 y 5 mM Fe(II); T=25°C. Efluente del procesamiento de fresas.	228
Figura 6.33	Variación del COT y DQO luego de aplicar biofiltro de palmera como pre-tratamiento y Fenton como tratamiento final, con dosis de: 300 mM de H_2O_2 + 5 mM de Fe(II) a pH 3. Efluente de la industria alimenticia proveniente de procesamiento de fresas.	229
Figura 6.34	Variación del COT y DQO al aplicar el proceso de Fenton como pre-tratamiento y un biofiltro de balsa como tratamiento final, con dosis de: 50 mM de H_2O_2 + 1.5 mM de Fe(II) a pH 3. Efluente de la industria alimenticia proveniente del procesamiento de tomates.	230
Figura 6.35	Variación del COT y DQO al aplicar el proceso de Fenton como pre-tratamiento y un biofiltro de palmera como tratamiento final, con dosis de: 50 mM de H_2O_2 + 1.5 mM de Fe(II) a pH 3. Efluente de la industria alimenticia proveniente del procesamiento de tomates.	231
Figura 7.1	Flujo del proceso de fabricación de periódicos, libros y revistas y efluentes producidos.	255
Figura 7.2	Variación de la toxicidad con respecto a la concentración de COT del agua residual cruda diluida al 10%, 25%, 50%, 75% y 100%.	262
Figura 7.3	Variación del COT a diferentes valores de pH.	264
Figura 7.4	Aspecto de las muestras después de cambiar el pH.	265
Figura 7.5	Al inicio (izquierda) y luego de 30 minutos (derecha) de la regulación del pH a 3 del efluente de la industria gráfica.	266
Figura 7.6	Efluente de la industria gráfica luego del proceso de decantación.	267

Figura 7.7	Variación del a) COT y la b) DQO luego de 3 y 24 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 , manteniendo una dosis de 3 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	269
Figura 7.8	Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 3 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 3 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	270
Figura 7.9	Aspecto de las muestras luego de 20 minutos de reacción aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II), y 250 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II).	271
Figura 7.10	Aspecto de las muestras luego de 2 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 3 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	272
Figura 7.11	Variación de la relación DQO/COT luego de 3 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 3 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$. Los valores de DQO/COT inferiores a 1.3 (línea discontinua) corresponden a compuestos refractarios.	273
Figura 7.12	Variación del índice de biodegradabilidad luego de 3 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 , manteniendo una dosis de 3 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	274
Figura 7.13	Variación del AOS luego de 2 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 3 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	276
Figura 7.14	Variación del a) COT y la b) DQO luego de 2 y 24 horas de reacción aplicando 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3 y 6 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	278
Figura 7.15	Aspecto de las muestras luego de 5 minutos de reacción aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) (izquierda) y aplicando 200 mM H_2O_2 y	279

0.6 mM Fe(II) (derecha); pH 3, T=25°C.

Figura 7.16	Variación del AOS luego de 2 y 24 horas de reacción aplicando 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3 y 6 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H ₂ O ₂ ; pH 3, T=25°C.	280
Figura 7.17	Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 2 y 24 horas de reacción aplicando 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3 y 6 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H ₂ O ₂ ; pH 3, T=25°C.	281
Figura 7.18	Variación del COT durante las reacciones de Fenton aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II); pH 3, T=25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.	284
Figura 7.19	Cinética de mineralización de pseudo primer orden durante las reacciones de Fenton aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II); pH 3, T=25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.	285
Figura 7.20	Aspecto de las muestras luego de 2 horas de reacción aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II); pH 3, T=30°C, 50°C y 60°C.	286
Figura 7.21	Variación del COT luego de la sedimentación; pH 3, T=25°C y luego de 2 horas de reacción aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II); pH 3, T=40°C.	286
Figura 7.22	Variación de la DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II); pH 3, T=25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.	287
Figura 7.23	Variación de la toxicidad durante las reacciones de Fenton aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II); pH 3, T=40°C y 70°C.	288
Figura 7.24	Variación del a) COT y la b) DQO luego de 1 hora de reacción aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II) en agua residual sin filtrar, filtrado y decantado; pH 3, T=25°C.	290

Figura 7.25	Aspecto de muestra durante el tratamiento de foto-Fenton aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.	293
Figura 7.26	Variación del a) COT y la b) DQO luego de 2 horas de las reacciones de Fenton (T=25°C y 40°C) y foto-Fenton (λ=254 nm) aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II); pH 3.	293-294
Figura 7.27	Aspecto de muestras decantadas a pH 3, y posteriormente tratadas con los tratamientos de Fenton y foto-Fenton aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II).	293-294
Figura 7.28	Cromatograma de a) la muestra de agua residual sin tratar y b) la muestra de agua luego de 2 horas de reacción aplicando 200 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II). Dilución 1:10.	295
Figura 7.29	Aspecto de muestras tratadas con los reactivos de Fenton antes (izquierda) y después (derecha) de regular el pH a 7 para la precipitación del Fe(II).	296
Figura 7.30	Medición del volumen de lodos generados luego del tratamiento de Fenton.	298
Figura 7.31	Variación del volumen de lodos generados durante el proceso de Fenton aplicando 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3 y 6 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H ₂ O ₂ ; pH 3, T=25°C.	299
Figura 7.32	Aspecto de las láminas empleadas en la prueba de corrosividad: a) cobre, b) zinc, y c) hierro; antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo con lodos generados en las reacciones de Fenton.	301
Figura 7.33	a) Lodos generados por decantación y b) lodos generados por las reacciones de Fenton, antes y después de ser sometido a la prueba de reactividad con NaOH y H ₂ SO ₄ .	302
Figura 7.34	EC50 de los lodos generados por el proceso Fenton	304
Figura 7.35	Espectro FTIR de a) los lodos generados al sedimentar una muestra decantada a pH 3, y b) los lodos generados en el proceso	305

	de Fenton.	
Figura 7.36	Filtro de picado con bacterias (izquierda) y sin bacterias (derecha).	309
Figura 7.37	Muestra luego de ser filtrada por zeolita. Obsérvese la transparencia de la muestra.	309
		310
Figura 7.38	Lodos del efluente en la superficie del filtro de arena con bacterias	
Figura 7.39	Colonia de bacterias visibles en el filtro de picado.	310
Figura 7.40	Esquema de los procesos de Fenton y biológico combinados para el tratamiento del agua residual de la industria gráfica.	313
		315
Figura 7.41	Esquema del proceso 3 modificado.	
Figura 7.42	Biofiltro de picado de palmera luego de ser utilizado con agua residual. Obsérvese la presencia de vida vegetal.	316
Figura 7.43	Biofiltros de balsa blanca (izquierda) y picado de palmera (derecha).	317
Figura 7.44	Variación del COT, la DQO y la DBO ₅ luego de aplicar el tratamiento de Fenton con 100 mM H ₂ O ₂ y 1.5 mM Fe(II) y el tratamiento con biofiltro de palmera; T=25°C.	319
Figura 7.45	Variación del COT, la DQO y la DBO ₅ luego de aplicar el tratamiento de Fenton con 100 mM H ₂ O ₂ y 1.5 mM Fe(II) y el tratamiento con biofiltro de balsa; T=25°C.	320
Figura 8.1	Riego de cultivos agrícolas empleando aguas residuales de la industria textil.	338
Figura 8.2	Lavado de hortalizas en quebradas donde circulan efluentes no tratados de la industria textil.	338
Figura 8.3	Diagrama de flujo del proceso de producción.	341
Figura 8.4	Toxicidad EC 50 para el efluente de la industria 3 investigada.	345
Figura 8.5	Efluente de la industria textil 2 regulado a pH 3 y 7 luego de 1 hora.	346

Figura 8.6	Efecto del pH en el COT del efluente de la industria textil 3.	347
Figura 8.7	Variación del COT durante las reacciones de oxidación con solo peróxido de hidrógeno aplicando 10, 20 y 30 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ C$.	349
Figura 8.8	Variación de la DQO durante las reacciones de oxidación con solo peróxido de hidrógeno aplicando 10, 20 y 30 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ C$.	350
Figura 8.9	Variación de la a) DQO y el b) color luego de 2 horas de reacción aplicando 10, 20 y 30 mM H_2O_2 ; pH=3 y 5, $T=25^\circ C$.	351-352
Figura 8.10	Aspecto de muestras luego del tratamiento aplicando 20 mM H_2O_2 a pH 5 (izquierda) y 3 (derecha). Obsérvese el color azulado en ambas.	353
Figura 8.11	Variación del a) COT y la b) DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 20, 40, 60, 80 y 100 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ C$.	354
Figura 8.12	Aspecto del efluente de la industria textil 2 luego de 15 minutos de reacción aplicando 20, 40, 60, 80 y 100 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ C$.	355
Figura 8.13	Variación del a) COT y la b) DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 2 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 40 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ C$. Efluente de la industria 2.	359
Figura 8.14	Efluente de la industria 2 regulado a pH 3, filtrado y tratado con 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, y 2 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 40 mM H_2O_2 .	360
Figura 8.15	Variación del COT luego de 2 horas de reacción aplicando 10, 20 y 30 mM H_2O_2 con 0.36, 1.4 y 2.8 mM Fe(II); pH 3 y $T=25^\circ C$. Efluente de la industria 3.	361
Figura 8.16	Variación del COT durante las reacciones de Fenton aplicando	362

0.36, 1.4 y 2.8 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 30 mM H₂O₂; pH 3, T=25°C. Efluente de la industria 3.

Figura 8.17	Variación del color durante las reacciones de Fenton aplicando 0.36 y 1.4 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 10 mM H ₂ O ₂ ; pH 3, T=25°C. Efluente de la industria 3.	363
Figura 8.18	Aspecto de muestras luego de 2 horas de reacción aplicando 40 mM H ₂ O ₂ y 0.8 mM Fe(II); neutralizado a pH 7, T=40°C, 50°C y 60°C Efluente de la industria 2.	366
Figura 8.19	Variación del a) COT y la b) DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 40 mM H ₂ O ₂ y 0.8 mM Fe(II); pH 3, T=30°C, 40°C, 50°C y 60°C.	367
Figura 8.20	Variación del a) COT y la b) DQO durante las reacciones de Fenton aplicando 100 mM H ₂ O ₂ y 1,4 mM Fe(II) empleando agua residual sin filtrar, y filtrada; pH 3, T = 70°C. Efluente de la industria 3	369
Figura 8.21	Variación de la DQO, el COT y la DBO ₅ luego de 2 horas de las reacciones de Fenton (T=25°C), Fenton con temperatura (T=40°C) y foto-Fenton (T=25°C, λ=254 nm) aplicando 40 mM H ₂ O ₂ y 0.8 mM Fe(II); pH 3. Efluente de la industria 2.	371
Figura 8.22	Sistema de radiación UV a 254 nm	372
Figura 8.23	Variación del a) COT, la b) DQO y el c) color durante las reacciones de foto-Fenton (λ=254 nm) aplicando 10 y 20 mM H ₂ O ₂ manteniendo una dosis de 0.36 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente de la industria 3.	373-374
Figura 8.24	Variación del color durante las reacción de Fenton y foto-Fenton (λ=254 nm) aplicando 10 mM H ₂ O ₂ y 0.36 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente de la industria 3.	375

Figura 8.25	Aspecto de las láminas empleadas en la prueba de corrosividad: a) cobre, b) zinc, y c) hierro; antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo con lodos generados en las reacciones de Fenton.	382
Figura 8.26	Aspecto de las láminas empleadas en la prueba de corrosividad: a) cobre, b) zinc, y c) hierro; antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo con lodos generados por el tratamiento de floculación y coagulación del efluente de la industria textil.	384
Figura 8.27	Lodos generados en las reacciones de Fenton (40 mM H_2O_2 + 0.8 mM Fe(II) a 40°C) durante la prueba de reactividad: a) antes y b) después de agregar NaOH y H_2SO_4 .	385
Figura 8.28	Lodos generados en el tratamiento actual convencional de la industria textil investigada durante la prueba de reactividad: a) antes y b) después de agregar NaOH y H_2SO_4 .	386
Figura 8.29	Pastillas con KBr para ser observadas en el IR.	387
Figura 8.30	Análisis del IR de los lodos del efluente de textil 3.	387
Figura 8.31	Análisis IR a los lodos generados por el proceso de Fenton aplicado a la industria textil 3.	388
Figura 9.1	Proceso General de la generación de aguas residuales contaminadas con hidrocarburos en una estación comercial de combustibles.	403
Figura 9.2	EC_{50} del efluente real de una estación de servicios contaminado con gasolina y diesel.	408
Figura 9.3	EC_{50} de la muestra sintética M1 contaminada con gasolina y diesel.	410
Figura 9.4	Variación del COT durante las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H_2O_2 , 200 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}(254 \text{ nm})$, 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II), 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II)/UV (254 nm); pH 3, T=25°C.	412
Figura 9.5	Variación de la DQO luego de 4 horas de las reacciones de	413

oxidación aplicando 200 mM H_2O_2 , 200 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}(254 \text{ nm})$, 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) , 200 mM H_2O_2 y 1 mM $\text{Fe(II)}/\text{UV} (254 \text{ nm})$; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Figura 9.6	Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H_2O_2 , 200 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}(254 \text{ nm})$, 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) , 200 mM H_2O_2 y 1 mM $\text{Fe(II)}/\text{UV} (254 \text{ nm})$; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	414
Figura 9.7	Cromatograma realizado para la determinación del GRO y DRO en a) la muestra M1 original y las muestras luego del tratamiento aplicando b) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) , c) 200 mM H_2O_2 y 1 mM $\text{Fe(II)}/\text{UV} (254 \text{ nm})$; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	416-417
Figura 9.8	Variación de la toxicidad luego de 1 y 4 horas de las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H_2O_2 , 200 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}(254 \text{ nm})$, 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) , 200 mM H_2O_2 y 1 mM $\text{Fe(II)}/\text{UV} (254 \text{ nm})$; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	418
Figura 9.9	Variación del COT durante las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254 \text{ nm}$) aplicando 0.5, 1 y 2 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	420
Figura 9.10	Cinética de mineralización durante las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254 \text{ nm}$) aplicando diferentes dosis de Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	421
Figura 9.11	Remoción del COT luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254 \text{ nm}$) aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	422
Figura 9.12	Variación de la toxicidad luego de 1 y 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254 \text{ nm}$) aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe(II)	423

manteniendo una dosis de 200 mM H₂O₂; pH 3, T=25°C.

424-425

Figura 9.13 Espectro IR de 3200 a 2700 cm⁻¹ de la a) muestra sintética M1, y de una muestra luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando b) 200 mM H₂O₂ y 0.1 mM Fe(II) y c) 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.

Figura 9.14 Variación del TPH luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 Mm H₂O₂; pH 3, T=25°C.

426

Figura 9.15 Remoción del COT luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando 50, 100, 200, 300 y 400 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 1 mM Fe (II); pH 3, T=25°C.

427

Figura 9.16 Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando 50, 100, 200, 300 y 400 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 1 mM Fe (II); pH 3, T=25°C.

428

Figura 9.17 Espectro IR de 3200 a 2700 cm⁻¹ de la a) muestra sintética M1, y de una muestra luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando b) 50 mM H₂O₂ y 1 mM Fe(II) y c) 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.

429-430

Figura 9.18 Variación del TPH luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando: 50, 100, 200, 300 y 400 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 1 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.

431

Figura 9.19 Variación del COT durante las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H₂O₂ y luz UV con $\lambda=254$ nm y 365 nm; pH 3, T=25°C.

432

Figura 9.20 Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de reacción aplicando 200 mM H₂O₂ y luz UV con $\lambda = 254$ nm y 365 nm; pH 3, T=25°C.

433

Figura 9.21	Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} de la a) muestra sintética M1, y de muestras luego de 4 horas de reacción aplicando 200 mM H_2O_2 y luz UV con b) $\lambda=254$ nm y c) 365 nm; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	434-435
Figura 9.22	EC_{50} de la muestra sintética M2 contaminada con benceno, tolueno y xileno.	438
Figura 9.23	Variación del COT durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton (UV 254 nm) aplicando una dosis de 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II); pH 3 y $T=25^\circ\text{C}$.	439
Figura 9.24	Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de las reacciones de Fenton y foto-Fenton (UV 254 nm) aplicando 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	440-441
Figura 9.25	Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} de la a) muestra sintética M2, y de muestras luego de 4 horas de reacción aplicando b) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) y c) 200 mM H_2O_2 , 1 mM Fe(II) y luz UV con $\lambda=254$ nm; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	442
Figura 9.26	Cromatograma realizado para la determinación de BTEX en a) la muestra M2 original y las muestras luego de los procesos de Fenton y foto-Fenton aplicando b) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II), y c) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II)/ UV ($\lambda = 254$ nm); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	444-445
Figura 9.27	COT de la muestra a un rango de pH de 3 a 6	446
Figura 9.28	a) Variación del COT y b) relación de pseudo primer orden $\ln(\text{COT}_0/\text{COT})$ durante las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	447-448
Figura 9.29	Remoción del COT luego de 4 horas de las reacciones de solo peróxido de hidrógeno, Fenton y foto-Fenton ($\lambda = 254$ nm y 365 nm) aplicando 200 mM de H_2O_2 y 1 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	449
Figura 9.30	Variación de la DQO luego de 4 horas de las reacciones de solo peróxido de hidrógeno, Fenton y foto-Fenton ($\lambda = 254$ nm y 365 nm) aplicando 200 mM de H_2O_2 y 1 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.	450

Figura 9.31	Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} del a) efluente real, y de muestras luego de 4 horas de las reacciones de Fenton y foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.	452-453
Figura 9.32	Variación del TPH luego de 1 y 4 horas de las reacciones de Fenton y foto-Fenton ($\lambda=254$ nm y 365 nm) aplicando 200 mM de H_2O_2 y 1 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.	454
Figura 10.1.	Comparación del porcentaje de reducción del COT con los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de las diferentes industrias.	470
Figura 10.2.	Comparación del porcentaje de reducción de la DQO con los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de las diferentes industrias.	470
Figura 10.3.	Comparación de la evolución de la biodegradabilidad expresada como relación DBO_5/DQO después de los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de las diferentes industrias.	471
Figura 10.4.	Comparación del porcentaje de reducción de la toxicidad con los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de las diferentes industrias.	471
Figura 10.5.	Comparación del porcentaje de reducción del color con los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de las diferentes industrias.	472
Figura 10.6.	Comparación del porcentaje de reducción de la desinfección con los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de la industria agropecuaria.	472

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL



1. Introducción general

El agua es un recurso natural, indispensable para la vida, difícil de identificar y medir, debido a que se encuentra en el planeta en diferentes estados físicos lo cual le permite fluir, evaporarse, condensarse, congelarse y hasta filtrarse; por lo que es a partir de los diferentes estados de ésta que se establecen las bases de la economía de mercado y los derechos de propiedad sobre ella [1].

1.1. Distribución mundial del agua

El agua cubre aproximadamente el 72% de la superficie terrestre, por lo que a escala global no se podría definir como un recurso escaso. No obstante, a pesar de su abundancia en el planeta, únicamente el 2.53% del total es agua dulce y su disponibilidad difiere de acuerdo al continente, disponiendo de 15% en América del Norte y Central, 26% en América del Sur, 8% en Europa, 11% en África, 36% en Asia y 5% en Australia y Oceanía. Además, en cada continente existe disparidad entre la población y la disponibilidad de los recursos hídricos. Se pueden detectar diferencias de desarrollo entre varias ciudades, pueblos y comunidades de la misma región, que varían en función a esta relación [1].

A lo largo de la historia de la Humanidad, asegurar el acceso al agua dulce ha sido vital para la estabilidad social de las culturas y las civilizaciones. Se puede notar que el acceso al agua dulce se convirtió en una fuente de poder y también en fuente de discordia que ha generado grandes conflictos desde tiempos inmemoriales. En la actualidad la escasez del agua representa una problemática a nivel mundial y se la retribuye a factores físicos, económicos o institucionales, los cuales fluctúan en el tiempo y en el espacio según el “Informe Desarrollo Humano de las Naciones Unidas, 2006” [2]. Este problema nos lleva a concienciar que del uso y gestión sostenible de este recurso depende la capacidad para satisfacer las necesidades en cantidad y calidad del agua para las actividades humanas actuales, sin impedir que las futuras generaciones satisfagan sus propias necesidades.

1.2. Distribución del agua en el Ecuador

El Ecuador es uno de los pocos países que tiene un superávit de agua. Según cálculos de la Secretaría Nacional del Agua (SENAGUA), si se repartiera adecuadamente el recurso por cada habitante habría un promedio de 22,5 millones de litros de agua al año, lo que equivale a 62.500 litros diarios. Según datos de SENAGUA, que datan de 1985, con proyecciones al 2009, el Ecuador tiene un potencial hídrico de 147 millones de m³ [3].

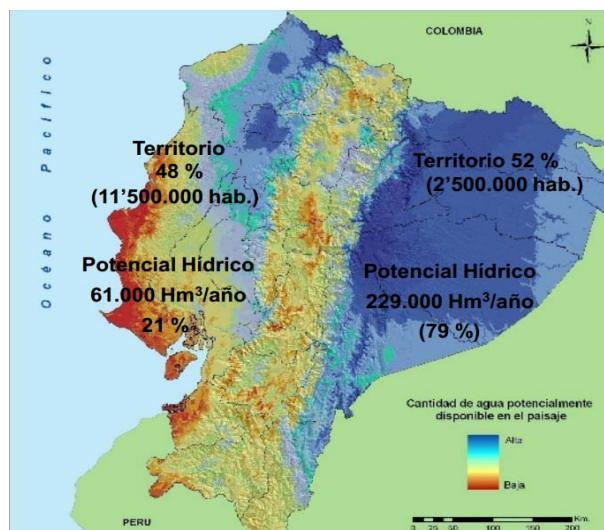
De acuerdo a la información disponible [3] que data del año 2009, el consumo de agua por habitante para las ciudades económicamente más importantes del Ecuador se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Consumo de agua por habitante en las principales ciudades del Ecuador.

Ciudad	Litros/habitante*día
Quito	190-266
Guayaquil	166
Cuenca	220

Fuente: SENAGUA.

No obstante, del privilegio hídrico con que goza el Ecuador, existe un problema de distribución natural del recurso que provoca estrés hídrico, término con el que se identifica la limitación al funcionamiento óptimo de las plantas, impuesta por una insuficiencia en la disponibilidad de agua. Se ha determinado que el territorio continental cuenta con 79 cuencas hidrográficas: 72 cuencas forman la vertiente del Pacífico y las 7 restantes, componen la vertiente Oriental. La Figura 1.1 muestra la distribución del Potencial Hídrico del Ecuador [3].



Fuente: SENAGUA.

Figura 1.1. Distribución del Potencial Hídrico.

La vertiente del Pacífico se encarga de satisfacer las necesidades del 87% de la población ecuatoriana y el 48% del territorio nacional, además contribuye con el 11.5% del caudal hídrico. Así mismo, la vertiente Oriental aporta con el 88.5% del caudal hídrico nacional, cubriendo los requerimientos de este componente del 12.5% de la población y el 52% del territorio nacional. [4].

Por otro lado, los usos del agua se pueden dividir como: consuntivo y no consuntivo [5]. El uso consuntivo, se refiere cuando después de ser utilizada el agua no regresa inmediatamente a la corriente superficial o subterránea. Este tipo de uso incluye actividades agrícolas y agropecuarias. El uso no consuntivo, por su parte es aquel en donde la restitución del agua utilizada a los cuerpos hídricos es de carácter obligatorio y no debe alterar significativamente la calidad del agua original. Entre los usos no consuntivos está la generación hidroeléctrica, explotación minera, de hidrocarburos, aguas de refrigeración y aprovechamientos industriales en general. De acuerdo al informe de SENAGUA, presentado en mayo del año 2011, durante el Taller de lanzamiento del Proyecto "Fortalecimiento de las Capacidades Nacionales en Estadísticas y Cuentas del Agua para la Generación de Políticas Públicas Basadas en Evidencia" a cargo de la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL) y Agencia Alemana de Cooperación Técnica,

muestra que el consumo de agua en el Ecuador está distribuido de la siguiente forma: el 81.1% para uso agrícola (riego), el 12.3% para uso doméstico, el 6.3% para uso industrial y el 0.3% para usos recreativos, de navegación, estéticos, etc. Vale recalcar que a pesar de que el uso doméstico es uno de los principales usos del agua para la satisfacción de necesidades humanas, los servicios de agua potable y saneamiento no llegan al 100% de su cobertura a nivel nacional [4].

1.3. Descargas de efluentes en cuerpos de agua naturales

La gestión ambiental de los recursos naturales involucra el manejo adecuado de cientos de diferentes sustancias contaminantes, que no actúan independiente sino que muchas son sinérgicas. De acuerdo a Hugo Fisher *et. al.* (1979) un incremento en la temperatura de un río, debido a la descarga de un efluente caliente, podría disminuir la cantidad de oxígeno disuelto en el agua [6]. En ese estudio se analiza el punto de vista geológico, que señala que las vertientes naturales continentales han estado arrastrando los desechos y sales del suelo hasta el océano, lo que en el Ecuador ocurre con alta magnitud en la época de lluvias entre los meses de diciembre y abril.

La capacidad del recurso agua para reciclarse y renovarse, a través de la circulación entre los distintos compartimentos de la hidrósfera es conocido como Ciclo Hidrológico. Este mismo sistema ha sido utilizado por el ser humano para transportar aguas residuales de los diferentes procesos hasta los cuerpos de agua naturales. Este ciclo se ve afectado por aspectos físicos naturales como la evaporación de los mares por el movimiento de la humedad atmosférica, que controla el tiempo, las estadísticas de precipitación, recolección y escurrimiento de agua de lluvia de los arroyos y ríos; y es sin lugar a dudas, un sistema complejo de circulación continua y constante a gran escala, que involucra procesos de bombeo, destilación y transporte del agua en todos sus estados [7].

Dado que los cuerpos de agua son receptores de todas las descargas de efluentes, a continuación se detallan las sustancias que pueden ser vertidas

producto de las actividades humanas. Estos vertidos pueden llegar a alterar el balance natural y la capacidad de asimilación de estas sustancias en los cuerpos de agua.

Entre los contaminantes más comunes que pueden llegar a afectar a diferentes escalas un ecosistema acuático, se encuentran [8]:

- **Sales inorgánicas naturales y sedimentos.** Estos materiales no son tóxicos y solamente se convierten en posibles contaminantes en dosis excesivas; este exceso aumenta la turbidez del cuerpo receptor.
- **Calor del efluente.** Las plantas generadoras de energía eléctrica, utilizan grandes cuerpos de agua como reservorio para sus sistemas de enfriamiento, muchas de las cuales descargan el agua utilizada a temperaturas superiores a la del cuerpo receptor alterando el equilibrio del ecosistema.
- **Desechos orgánicos.** Los desechos domésticos contienen elementos propios del ecosistema (carbono, nitrógeno y fósforo) que podrían causar inconvenientes, pero si son adecuadamente tratados y dispersos, estos materiales pueden ser asimilados por un cuerpo de agua suficientemente grande. Un exceso de estos elementos puede ocasionar la eutrofización de un cuerpo de agua, elevando drásticamente la demanda biológica de oxígeno.
- **Trazas de metales.** Metales como plomo, mercurio y cadmio, se encuentran naturalmente presentes en el ambiente en pequeñas cantidades, pero las descargas procedentes de las actividades humanas a menudo contienen concentraciones elevadas que podrían ser tóxicas para los elementos del ambiente. En el Ecuador la minería aporta altas concentraciones de metales pesados a los cuerpos hídricos naturales donde se descargan aguas ácidas y aguas de relave.

- **Químicos orgánicos sintéticos.** Estas sustancias tardan en degradarse en el ambiente, suelen ser bioacumulables y pueden ser biomagnificables en la cadena alimenticia. A pesar de que las aguas residuales tienen una alta capacidad de dilución, la cadena alimenticia es capaz de, en algunos casos multiplicar las concentraciones por un factor de 10^5 durante los continuos pasos de la cadena.
- **Materiales radioactivos.** La necesidad de almacenar a largo tiempo los desechos radioactivos sin fugas o contaminación de aguas naturales es de alta importancia, debido a que estos son de alta toxicidad y riesgo biológico.
- **Agentes biológicos.** Claramente estos no pueden ser dispersos en el ambiente sin gran riesgo para la salud humana ya que pequeñas dosis son altamente tóxicos. Entre estos están los agentes patógenos (virus, bacterias y parásitos).

Existen varias estrategias que buscan regular las descargas de los efluentes vertidos en los cuerpos de aguas naturales, entre esas encontramos:

- Mayor control en el cumplimiento de la legislación ambiental nacional y otras normas aplicables vigentes.
- Mejoramiento del desempeño ambiental de las industrias a través de mejoras en los procesos productivos.
- Tratamiento de las aguas residuales industriales previo a la descarga al cuerpo receptor.

En el Ecuador, la problemática del uso del recurso hídrico tiene su origen en los siguientes aspectos:

- Contaminación del agua por descargas indiscriminadas de efluentes industriales sin tratamiento químico adecuado y descargas de aguas servidas.
- Aprovechamiento deficiente: existen elevadas pérdidas en los sistemas de conducción de agua para riego y mucho desperdicio en sistemas de agua potable.
- Descargas de aguas servidas domésticas sin tratar a cuerpos hídricos naturales.

En el Atlas Ambiental del Instituto Geográfico Militar (IGM), correspondiente al año 2010, que además recopila la información de la Secretaría Nacional del Agua, SENAGUA, se indica que la contaminación de los recursos fluviales representa el 70% y que las políticas de protección ambiental en los procesos productivos, Producción Más Limpia, sólo son aplicadas por 1% de las empresas del sector empresarial ecuatoriano [9].

1.4. Legislación ambiental ecuatoriana con respecto al recurso agua

La Constitución Política del Ecuador, en vigencia desde el 20 de Octubre del 2008 y publicada en el Registro Oficial No. 449, contempla disposiciones del Estado sobre el tema ambiental e inicia el desarrollo del Derecho Constitucional Ambiental Ecuatoriano.

La norma suprema referida contiene los principios fundamentales que rigen la vida política y jurídica del país, cuyas normas relativas al Ambiente se encuentran manifestadas en las siguientes disposiciones:

- Título I: Elementos Constitutivos del Estado, Capítulo Primero: Principios fundamentales, Art. 3.

- Título II: Derechos, Capítulo Segundo: Del Buen Vivir. Art. 14; Capítulo Sexto: Derechos de libertad, Art. 66 y el Capítulo Séptimo: Derechos de la naturaleza, Art. 72.
- Título VI: Régimen de Desarrollo. Capítulo Primero: Principios generales. Art. 276, 278.
- Título VII: Régimen del Buen Vivir Capítulo Segundo: Biodiversidad y recursos naturales, Arts. 395- 397, 399- 400, 404, 406, 411,412 y 415.

En la Codificación de la Ley de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, publicada en el Suplemento del Registro Oficial # 418 del 10 de septiembre de 2004, se describe los estatutos para la prevención y control de la contaminación de los recursos aire, agua y suelo y establece la prohibición de descargas, sin sujetarse a las correspondientes normas técnicas y regulaciones que determine la autoridad ambiental competente (nacional, seccional o sectorial) que puedan perjudicar o constituir una molestia a la salud y vida humana, la flora, la fauna, los recursos o bienes del Estado o de particulares.

Uno de los instrumentos legales vigentes es el Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), [9] promulgado mediante Decreto Ejecutivo 3399, aprobado en noviembre 28 del 2002 y publicado en el Registro Oficial No. 725 del 16 de diciembre del 2002, se actualiza el Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental y sus Normas Técnicas: Aire, Agua, Suelo, Ruido y Desechos Sólidos. Este instrumento legal remplace a los reglamentos existentes antes de esta fecha para la prevención y control de la contaminación ambiental.

Dentro del Libro VI De la Calidad Ambiental, se establece y define el conjunto de elementos mínimos que constituyen un subsistema de evaluación de impactos ambientales a ser aplicados en las instituciones integrantes del Sistema Nacional Descentralizado de Gestión Ambiental. Así mismo, el TULSMA contempla en sus anexos, la normativa técnica ambiental dictada al

amparo de la Ley de Gestión Ambiental y su reglamento, a más de establecer disposiciones respecto de límites permisibles y prohibiciones para la utilización de los recursos agua, suelos, aire y fuentes de combustión, ruido y desechos sólidos. Entre los documentos adjuntos se encuentra el Anexo 1, que norma la Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes del Recurso Agua donde se encuentran las Tablas 7, 11 y 12, utilizadas para este trabajo doctoral con el objetivo de evaluar las técnicas avanzadas de oxidación (TAOs) para el tratamiento de los efluentes residuales industriales que son descargados a diferentes cuerpos de agua de acuerdo a la ubicación de la industria seleccionada (Tablas 1.2-1.4).

Tabla 1.2. Parámetros de los niveles guía de la calidad del agua para riego.

Problema potencial	Unidades	Grado de restricción			
		Ninguno	Ligero	Moderado	Severo
Salinidad (1):					
CE(2)	mmhos/cm	0,7	0,7	3	>3,0
SDT(3)	mg/l	450	450	2000	>2000
Infiltración (4):					
Ras= 0 - 3 y CE		0,7	0,7	0,2	<0,2
Ras= 3 - 6 y CE		1,2	1,2	0,3	<0,3
Ras= 6 - 12 y CE		1,9	1,9	0,5	<0,5
Ras= 12 - 20 y CE		2,9	2,9	1,3	<1,3
Ras= 20 - 40 y CE		5	5	2,9	<2,9
Toxicidad por ión específico (5):					
- Sodio					
Irrigación superficial RAS (6)		3	3	9	>9,0
Aspersión	meq/l	3	3		
- Cloruros					
Irrigación superficial	meq/l	4	4	10	>10,0
Aspersión	mg/l	3	3		
- Boro					
		0,7	0,7	3	>3,0
Efectos misceláneos (7):					

- Nitrógeno (N-NO ₃)	mg/l	5	5	30	>30
- Bicarbonato (HCO ₃)	meq/l	1,5	1,5	8,5	>8,5
pH	Rango normal	6,5-8,4			

* Es un grado de limitación, que indica el rango de factibilidad para el uso del agua en riego:

(1) Afecta a la disponibilidad de agua para los cultivos.

(2) Conductividad eléctrica del agua: regadío (1 milimhos/cm = 1000 micromhos/cm).

(3) Sólidos disueltos totales.

(4) Afecta a la tasa de infiltración del agua en el suelo.

(5) Afecta a la sensibilidad de los cultivos.

(6) RAS, relación de absorción de sodio ajustada.

(7) Afecta a los cultivos susceptibles.

Fuente: TULSMA.

Tabla 1.3. Límite de descarga al sistema de alcantarillado público.

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y grasas	Sustancias Solubles en hexano	mg/l	100
Alkil mercurio		mg/l	No detectable
Ácidos o bases que puedan causar contaminación, sustancias explosivas o inflamables		mg/l	Cero
Aluminio	Al	mg/l	5
Arsénico total	As	mg/l	0,1
Bario	Ba	mg/l	5
Cadmio	Cd	mg/l	0,02
Caudal máximo		l/s	1,5 veces el caudal promedio horario del sistema de

			alcantarillado
Cianuro total	CN ⁻	mg/l	1
Cobalto total	Co	mg/l	0,5
Cobre	Cu	mg/l	1
Cloroformo	Extracto Carbón cloroformo (ECC)	mg/l	0,1
Cloro activo	Cl	mg/l	0,5
Cromo Hexavalente	Cr ⁺⁶	mg/l	0,5
Compuestos fenólicos	Expresado como fenol	mg/l	0,2
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	DBO ₅	mg/l	250
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg/l	500
Dicloroetileno	Dicloroetileno	mg/l	1
Fósforo Total	P	mg/l	15
Hierro Total	Fe	mg/l	25
Hidrocarburos	TPH	mg/l	20
Totales de Petróleo			
Manganeso total	Mn	mg/l	10
Materia Flotante	Visible		Ausencia
Mercurio Total	Hg	mg/l	0,01
Niquel	Ni	mg/l	2
Nitrógeno Total Kjedahl	N	mg/l	40
Plata	Ag	mg/l	0,5
Plomo	Pb	mg/l	0,5
Potencial de Hidrógeno	pH		5,0-9
Sólidos Sedimentables		mg/l	20
Sólidos Suspendidos Totales		mg/l	220
Sólidos Totales		mg/l	1600
Selenio	Se	mg/l	0,5
Sulfatos	SO ₄ ²⁻	mg/l	400
Sulfuros	S	mg/l	1

Temperatura	°C		< 40
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	2
Tricloroetileno	Tricloroetileno	mg/l	1
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono	mg/l	1
Sulfuro de carbono	Sulfuro de carbono	mg/l	1
Compuestos organoclorados (totales)	Concentración de organoclorados totales	mg/l	0,05
Organofosforados y carbamatos (totales)	Concentración de Organofosforados y carbamatos totales.	mg/l	0,1
Vanadio	V	mg/l	5
Zinc	Zn	mg/l	10

Fuente: TULSMA.

Tabla 1.4. Límite de descarga a un cuerpo de agua dulce.

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y Grasas	Sustancias solubles en hexano	mg/l	0,3
Alkil mercurio		mg/l	No detectable
Aldehídos		mg/l	2
Aluminio	Al	mg/l	5
Arsénico total	As	mg/l	0,1
Bario	Ba	mg/l	2
Boro total	B	mg/l	2
Cadmio	Cd	mg/l	0,02
Cianuro total	CN ⁻	mg/l	0,1
Cloro Activo	Cl	mg/l	0,5
Cloroformo	Extracto carbón cloroformo ECC	mg/l	0,1
Cloruros	Cl ⁻	mg/l	1000
Cobre	Cu	mg/l	1

Cobalto	Co	mg/l	0,5
Coliformes Fecales	Nmp/100 ml		[†] Remoción > al 99.9%
Color real	Color real	Unidades de color	*Inapreciable en dilución: 1/20
Compuestos Fenólicos	Fenol	mg/l	0,2
Cromo hexavalente	Cr ⁺⁶	mg/l	0,5
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	DBO ₅	mg/l	100
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg/l	250
Dicloroetileno	Dicloroetileno	mg/l	1
Estaño	Sn	mg/l	5
Fluoruros	F	mg/l	5
Fósforo Total	P	mg/l	10
Hierro Total	Fe	mg/l	10
Hidrocarburos Totales de Petróleo	TPH	mg/l	20
Manganeso total	Mn	mg/l	2
Materia Flotante	Visibles		Ausencia
Mercurio Total	Hg	mg/l	0,005
Níquel	Ni	mg/l	2
Nitratos + Nitritos	Expresado como Nitrógeno (N)	mg/l	10
Nitrógeno Total Kjeldahl	N	mg/l	15
Organoclorados Totales	Concentración de organoclorados	mg/l	0,05
Organofosforados Totales	Concentración de organofosforados totales.	mg/l	0,1
Plata	Ag	mg/l	0,1
Plomo	Pb	mg/l	0,2
Potencial de Hidrógeno	pH		5,0 - 9
Selenio	Se	mg/l	0,1
Sólidos Sedimentables		ml/l	1

Sólidos Suspendidos		mg/l	100
Totales			
Sólidos Totales		mg/l	1600
Sulfatos	SO_4^{2-}	mg/l	1000
Sulfitos	SO_3	mg/l	2
Sulfuros	S	mg/l	0,5
Temperatura	°C		<35
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	0,5
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono	mg/l	1
Tricloroetileno	Tricloroetileno	mg/l	1
Vanadio	V	mg/l	5
Zinc	Zn	mg/l	5

† Aquellos regulados con descargas de coliformes fecales menores o iguales a 3000 quedan exentos de tratamiento.

* La apreciación del color se estima sobre 10 cm de muestras diluida.

Fuente: TULSMA.

La Tabla 1.5 que se encuentra en el Anexo 2 del Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador (RAOHE), sirve como referencia de evaluación de los parámetros de las descargas líquidas provenientes de la industria petrolera que se estudia en el presente trabajo.

Tabla 1.5. Límites permisibles para el monitoreo ambiental permanente de aguas y descargas líquidas en la exploración, producción, industrialización, transporte, almacenamiento y comercialización de hidrocarburos y sus derivados, inclusive lavado y mantenimiento de tanques y vehículos.

Parámetro	Expresado en	Unidad	Valor límite permisible 1)	Promedio anual 2)	Destino de descarga
a) Efluente (punto de descarga)					
Potencial de hidrógeno	pH	---	5<pH>9	5<pH>9	Todos
Conductividad eléctrica	CE	uS/cm	<2500	<2000	Continente

Hidrocarburos totales	TPH	mg/l	<20	<15	Continente
Hidrocarburos totales	TPH	mg/l	<30	<20	Mar abierto
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg/l	<120	<80	Continente
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg/l	<350	<300	Mar abierto
Sólidos totales	ST	mg/l	<1700	<1500	Todos
Bario	Ba	mg/l	<5	<3	Todos
Cromo (total)	Cr	mg/l	<0,5	<0,4	Todos
Plomo	Pb	mg/l	<0,5	<0,4	Todos
Vanadio	V	mg/l	<1	<0,8	Todos
Nitrógeno global: (incluye N orgánico, amoniaco y óxidos) ³⁾	NH ₄ -N	mg/l	<20	<15	Todos
Fenoles ³⁾		mg/l	<0,15	<0,10	Todos
b) Inmisión (punto de control en el cuerpo receptor)					
Temperatura ⁴⁾		°C	+3°C		General
Potencial de Hidrogeno ^{1) 5)}	pH		6<pH>8	6<pH>8	General
Conductividad eléctrica ⁶⁾	CE	μS/cm	<170	<120	Continente
Hidrocarburos totales	TPH	mg/l	<0,5	<0,3	General
Demanda Química de Oxígeno ⁷⁾	DQO	mg/l	<30	<20	General
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)	C	mg/l	<0,0003	<0,0002	General

-
- 1) En cualquier momento
 - 2) Promedio de las determinaciones realizadas en un año conforme a la frecuencia de monitoreo establecida en el artículo 11 de este reglamento.
 - 3) Parámetro exigido únicamente para refinerías dentro del programa de monitoreo ambiental interno rutinario.
 - 4) A una distancia o en un radio de 300 metros, comparado con un punto representativo en el cuerpo receptor aguas arriba a la entrada del efluente.
 - 5) De presentar el cuerpo receptor un pH natural menor a los límites establecidos, se pueden disminuir los valores hasta este nivel, siempre que se haya comprobado estadísticamente a través de un monitoreo del cuerpo receptor en un punto aguas arriba a la entrada del efluente.
 - 6) De presentar el cuerpo receptor una conductividad eléctrica natural superior a los límites establecidos, se pueden incrementar los valores hasta este nivel, siempre que se haya comprobado estadísticamente a través de un monitoreo del cuerpo receptor en un punto aguas arriba a la entrada del efluente.
 - 7) De presentar el cuerpo receptor DQO natural superior a los límites establecidos, se pueden incrementar los valores hasta este nivel, siempre que se haya comprobado estadísticamente a través de un monitoreo del cuerpo receptor en un punto aguas arriba a la entrada del efluente.

Fuente: TULSMA, ANEXO 2 RAOHE.

1.5. Descripción de los principales parámetros considerados en el análisis de efluente

Entre los numerosos parámetros que permiten evaluar la calidad del agua, se deben tomar en cuenta los más representativos contemplados en la normativa ambiental vigente y cuyo análisis permitirá evidenciar la eficacia del tratamiento aplicado al efluente residual industrial:

Parámetros físicos

- **Color aparente:** es producto de suspensiones no naturales que interfieren con la calidad del agua.
- **Color verdadero:** es el color causado por materia suspendida a nivel coloidal, propio de esa agua.
- **Turbidez:** es la decreciente habilidad del agua para transmitir la luz. Es causada por materia particulada en suspensión con dispersión desde muy

pequeña hasta muy gruesa. Este parámetro puede estar asociado a la presencia de:

- partículas: arcillas, sedimentos por escurrimiento,
 - materia orgánica: que es materia vegetal en descomposición,
 - plancton: por presencia de fertilizantes.
-
- **Sólidos Suspendidos Totales (SST):** Es la cantidad de sólidos que el agua conserva en suspensión después de 10 minutos de asentamiento, son principalmente de naturaleza orgánica, pero también, comprenden sales inorgánicas como las formadas con calcio, magnesio, potasio y sodio, bicarbonatos, cloruros y sulfatos, que están disueltas en el agua y se mide en ppm, partes por millón. Los SST incluyen algunos de los materiales más objetables contenidos en el agua residual, entre ellos encontramos células biológicas que forman una masa de sólidos suspendidos en el agua y partículas de materiales inertes que adsorben sustancias orgánicas en su superficie [10, 11].
 - **Conductividad Eléctrica:** La conductividad eléctrica hace referencia a la capacidad que tiene una solución para conducir la corriente eléctrica. Esta determinación indica la concentración total de componentes ionizados en las distintas soluciones. La conductividad eléctrica es proporcional al contenido de sales disueltas y por tanto, está directamente relacionada con la suma de cationes o aniones que se determinen químicamente y en general, presenta una estrecha correlación con los sólidos totales disueltos [12]. Las medidas varían dependiendo de la temperatura, por lo que se estandariza a 25°C.
 - **Temperatura:** Se relaciona directamente con el contenido de oxígeno disuelto. A mayor temperatura menor contenido de oxígeno disuelto. Para medir la temperatura se emplean termómetros o sondas.

Parámetros químicos

- **pH:** La determinación del pH en el agua indica la tendencia a su acidez o alcalinidad, sin embargo no mide el valor de la acidez o alcalinidad. La determinación de la acidez o alcalinidad de un efluente permite establecer la corrosividad del efluente. Además, el pH es un indicador de la capacidad trófica de la masa de agua. Las aguas ácidas se conocen como oligotróficas y las alcalinas como eutróficas. La mayoría de las aguas naturales tienen un pH entre 4 y 9, aunque muchas de ellas tienen un pH ligeramente básico debido a la presencia de carbonatos y bicarbonatos [13].
- **Demanda Química de Oxígeno (DQO):** Es una medida de la materia orgánica e inorgánica en el agua, que puede ser oxidada por un agente químico oxidante expresada en mg/l; es la cantidad de oxígeno disuelto requerida para la oxidación química completa de contaminantes.

Por tanto, la DQO de muestras de agua se incrementa con el aumento de la concentración de la materia orgánica, lo que implicaría que una medición normal podría ser < 10 mg/L, mientras una lectura de 60 mg/L puede ser considerada como rica.

- **Demanda Biológica de Oxígeno (DBO):** Estima la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar por acción biológica la materia orgánica presente en el agua y establece la rapidez con la que este material va a ser metabolizado por las bacterias que normalmente se encuentran presentes en los efluentes residuales [6].
- **Carbono Orgánico Total (COT):** Hace referencia a la cantidad de materia orgánica presente en una muestra. Dado que los contaminantes más comunes son de naturaleza orgánica, este parámetro permitiría conocer el grado de contaminación de aguas residuales. Así mismo se puede evaluar el grado de mineralización de compuestos orgánicos en una muestra de forma rápida y confiable [14].

- **Aceites y Grasas:** Es la cantidad de compuestos orgánicos constituidos principalmente por ácidos grasos de origen animal y vegetal, así como los hidrocarburos del petróleo, de naturaleza lipídica, que al ser inmiscibles con el agua, permanecen en la superficie dando lugar a la aparición de natas y espumas. Estas natas y espumas entorpecen cualquier tipo de tratamiento físico o químico, por lo que deben eliminarse en los primeros pasos del tratamiento de efluentes industriales [11]. Las principales fuentes aportadoras de grasas y aceites son los usos domésticos, talleres automotrices y de motores de lanchas y barcos, industria del petróleo, rastros, procesadoras de carnes y embutidos e industria cosmética y por supuesto la industria porcina. La regulación ecuatoriana establece un límite máximo permisible para este parámetro de 0.3 mg/l, tal como se muestra en la Tabla 1.5.

De acuerdo a los diferentes procesos que se llevan particularmente en cada industria, se deberá tener mayor cuidado en los parámetros a delimitar, por lo que se puede identificar las sustancias contaminantes según el sector industrial de la empresa, según se detalla en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6. Principales contaminantes que se vierten a las aguas superficiales de acuerdo al sector industrial.

Sector Industrial	Sustancias principales
Alimentos	Carbohidratos, aceites y grasas, nitritos, nitratos y fosfatos.
Agropecuaria	Proteínas, aceites y grasas, nitritos, nitratos y fosfatos.
Construcción	Sólidos en suspensión, metales, sales.
Fertilizantes y Plaguicidas	Nitratos y fosfatos, compuestos órgano-halogenados, organofosforados
Generación de Electricidad	Calor, hidrocarburos, aceites sintéticos.
Minería	Sólidos en suspensión, metales pesados, materia orgánica, cianuros.

Navales	Petróleo, disolventes y pigmentos.
Pasta y papel	Sólidos en suspensión, colorantes, sales, aceites y grasas, alcoholes.
Petróleos	Hidrocarburos aromáticos y alifáticos, sales, metales.
Pinturas, barnices y tintas	Compuestos órgano-estánicos, compuestos de Zn, Cr, Se, Mo, Ti, Sn, Ba, Co, etc.
Química	Fluoruros, cianuros, amoníaco, nitritos, ácidos, compuestos órgano halogenados, órgano-silícicos Metales: Hg, Mn, Mo, Pb, Ag, Se, Zn
Siderurgia	Aceites, metales disueltos, emulsiones, sosas y ácidos.

1.6. La industria ecuatoriana y su desempeño ambiental

La industria ecuatoriana incluye una amplia variedad de actividades industriales, entre las que se destacan los siguientes sectores representativos: hidrocarburífero, alimenticio, gráfico, agropecuario, agrícola, textil, producción de caucho y plástico, automotriz, entre otros.

Según los datos recopilados por el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC) durante el Censo Nacional Económico 2010 (CENEC), de 500217 establecimientos censados, el 53.93% corresponde al sector comercial, 36.27% pertenece a empresas que brindan servicios, 9.57% al sector industrial y 0.53% incluyen los sectores agrícola, minero, entre otros [15].

El Ecuador ha categorizado 74 actividades industriales de acuerdo al Código Industrial Internacional Uniforme (CIIU) Versión 4, establecida por el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC) en el año 2012, de acuerdo a la realidad nacional, en la que los avances científicos y tecnológicos de las últimas décadas han revolucionado las actividades industriales [2].

El CIIU es un documento que ofrece un conjunto de categorías que sirven como referencia internacional para clasificar industrias según las principales actividades económicas que desarrolle. Los criterios para definir el CIIU de una industria se basan en insumos de bienes, servicios y factores de producción, el proceso y la tecnología de producción, las características de los productos y las categorías de cada nivel de la clasificación que son mutuamente excluyentes.

La Clasificación tiene una estructura jerárquica piramidal, integrada por seis niveles de categorías mutuamente excluyentes, lo que facilita la reunión, la presentación y el análisis de los datos correspondientes a niveles detallados de la economía en forma estandarizada y comparable internacionalmente.

Las categorías del nivel superior de la clasificación se denominan secciones, que son categorías identificadas por un código alfabético (A-U). Enseguida se ubican en categorías cada vez más detalladas, identificadas por un código numérico: dos dígitos para las Divisiones; tres dígitos para los Grupos; cuatro dígitos para las Clases; cinco dígitos para las Subclases; y, seis dígitos para la actividad económica al nivel más desagregado. La estructura jerárquica de esta clasificación se detalla a continuación y permite un adecuado desglose las actividades productivas en el país.

Tabla 1.7. Estructura Jerárquica del CIIU (Versión 4).

Nivel	Nomenclatura		Cantidad de actividades según el CIIU (Versión 4)
1	Sección	alfanumérica	21
2	División	2 dígitos	88
3	Grupo	3 dígitos	238
4	Clase	4 dígitos	419
5	Subclase	5 dígitos	542
6	Actividad	6 dígitos	1737

Los procesos industriales involucran un conjunto de operaciones que tienen como finalidad transformar las materias primas, utilizando sustancias químicas, que podrían significar un riesgo, al ambiente (contaminación de recursos hídricos, suelo, aire) o a la salud.

Tomando en cuenta la clasificación antes expuesta, en este trabajo se caracterizarán y evaluarán los efluentes provenientes de algunos sectores representativos de la industria ecuatoriana de los que se han escogido empresas notables de diferentes regiones del Ecuador (Tabla 1.8)

Tabla 1.8. Sectores Industriales seleccionados para el estudio.

CIIU Versión IV	Cantidad de Empresas Evaluadas	Sector	Tipo de Industria	Actividad
A0145.01	1	Agricultura, ganadería, silvicultura y pesca	Agropecuaria	Cría de Cerdos
J5813.01	1	Información y Comunicación	Gráfica	Actividades de publicación y edición de periódicos.
C1702.01	1	Industrias Manufactureras		Fabricación de papel y cartón ondulado y de envases de papel y cartón
C1030.01.	1	Industrias Manufactureras	Alimentaria	Elaboración y conservación de frutas, legumbres y hortalizas.
C1312.01	1	Industrias Manufactureras	Textil	Fabricación de tejidos (telas) anchos de algodón, lana, lana peinada o seda, incluidos los fabricados a partir de mezclas o de hilados sintéticos o artificiales.
C1313.01	3	Industrias Manufactureras		Blanqueo y teñido de pantalones jeans.

G4730.01	1	Comercio al por mayor y al por menor; reparación de vehículos automotores y motocicletas	Hidrocarburífera	Venta al por menor de combustibles para vehículos automotores en comercios especializados.

Fuente: Autor.

Las condiciones de descarga de los efluentes industriales varían según su localización geográfica y del tipo de servicio de recolección de aguas residuales con el que cuente el sector [16], pudiendo estos efluentes ser vertidos en ríos sin o con previo tratamiento.

De acuerdo a lo expuesto por Ramiro Escobar, experto ecuatoriano en cuencas hidrográficas, entre los ríos más contaminados del Ecuador tenemos [17]:

- Río Guayas. Provincia de Guayas.
- Río Machángara. Provincia de Pichincha.
- Río Esmeraldas. Provincia de Esmeraldas.
- Río Cutuchi. Provincia de Cotopaxi.
- Río Sicalpa, Chibunga y Chambo. Provincia de Chimborazo.

Con respecto a la contaminación de los recursos hídricos, en Guayaquil, referida como una de las tres principales ciudades económicas del Ecuador, parte del problema es la degradación del Estero Salado que se conecta con el río Guayas (unión de los ríos Daule y Babahoyo) y el Golfo de Guayaquil, que desembocan en el océano Pacífico. Debido a que los ecosistemas acuáticos están interconectados, la contaminación del manglar y de los ríos termina afectando al océano provocando consecuencias en la calidad del agua y especies acuáticas [16].

La contaminación del Estero Salado proviene de las descargas de aguas residuales, de las zonas urbanas, tanto industriales y domésticas. Existen alrededor de 929 empresas, de las cuales el 42% corresponden a industrias, que se encuentran localizadas a orillas del Estero Salado. El 63% de estas industrias elaboran productos alimenticios y bebidas [3].

De acuerdo al Ministerio del Ambiente, al río Daule se descargan residuos provenientes de 200 empresas, de las cuales **sólo el 25% tiene licencia ambiental**. Las viviendas de los cantones Balzar, Daule y Nobol depositan sus residuos sólidos al río. Pero además, estas ciudades no tienen plantas de tratamiento de aguas servidas y a eso se agregan los residuos de agroquímicos y pesticidas utilizados en la agricultura, los que son depositados al río, contribuyendo aun más a su contaminación [16].

Es necesario indicar que en el Golfo de Guayaquil se encuentran establecidas camaroneras que descargan aguas residuales que contienen antibióticos, químicos y detritos que contribuyen a la contaminación acuática. En suma, hay descargas de aguas industriales, residuos de químicos y antibióticos que están contaminando el mencionado Golfo cuyas aguas confluyen en el océano Pacífico poniendo en riesgo el agua, la fauna marina y organismos acuáticos. Si se revisa el Índice de Salud de los Océanos, encontramos que el Ecuador se encuentra en la media mundial, pero como éste es ponderado, está por debajo del promedio en protección costera, biodiversidad y aguas limpias, es así como las autoridades buscan aumentar la conciencia ambiental evaluando el desempeño ambiental de las empresas e imponiendo sanciones para quienes incumplen las normativas ambientales vigentes.

El desempeño ambiental de una empresa se estima por el grado de cumplimiento de las regulaciones ambientales vigentes, la inversión en plantas de tratamiento y las certificaciones ISO 9000 e ISO 14000. Dentro de la industria ecuatoriana este índice está influenciado por el mercado al que están orientados, el tipo de capital con el que participan y el tamaño de la empresa [10].

1.7. Industrias representativas y contaminantes en el Ecuador

A pesar de que la matriz productiva ecuatoriana presenta una variedad de actividades industriales, en esta tesis doctoral se ha decidido analizar los efluentes residuales de cinco sectores representativos, seleccionados por los diversos contaminantes encontrados en sus descargas y su importancia en la matriz económica del país.

1.7.1. Industria agropecuaria

La actividad agropecuaria en el Ecuador es considerada una de las principales fuentes de ingresos económicos, por exportación de productos agrícolas como Cacao (1875-1925); Banano (1930-1970), así como por la dotación alimentaria para subsistencia de la población ecuatoriana, siendo las actividades porcina y vacuna muy relevantes a su vez [15].

En el Ecuador, el crecimiento más importante de este sector procede de la ampliación de la frontera agrícola, antes que por el desarrollo tecnológico. Sin embargo, el principal problema en el sector agropecuario nace con el manejo inadecuado del suelo y el desperdicio de los recursos naturales. De la misma manera, la contaminación se extiende por el abuso indiscriminado en el uso de pesticidas que deterioran la biodiversidad. Otro recurso mal utilizado es el agua de los ríos que han sido afectados por el ingreso de aguas negras de las zonas urbanas, los derrames de petróleo por las frecuentes roturas de oleoductos, y por la contaminación de los cultivos.

Las actividades agropecuarias forman parte de las actividades que más inciden en la degradación del medio ambiente por las grandes extensiones que ocupa, lo que determina que grandes áreas de bosques sean destruidas contribuyendo a la degradación del clima, el suelo y la disminución de la calidad del agua de los recursos hídricos, por las vertientes indiscriminadas de efluentes de estas industrias sin el tratamiento adecuado [15].

Las producciones que se realizan en confinamiento emplean agua para el aseo de sus instalaciones. Tal es el caso de las producción porcina y del ganado de leche que se confina temporalmente para el ordeño y generan una importante cantidad de contaminantes, incluyendo el sacrificio del vacuno, porcino y aves.

1.7.2. Industria alimenticia

En los últimos años, la industria alimenticia ecuatoriana ha experimentado un leve pero continuo incremento de la importancia de la industria de alimentos y bebidas dentro de la economía nacional, recuperando en cierto modo la participación relativa que tenía hasta 1999, año en el que el país experimentó una de las más fuertes crisis económicas, y demostrando así su gran dinamismo [18].

El Estado tiene como prioridad regular el uso y manejo del recurso hídrico utilizado en la producción de alimentos, bajo los principios de equidad, eficiencia y sostenibilidad ambiental.

Las descargas provenientes de las empresas alimenticias contienen alta carga orgánica que se mide por la demanda bioquímica de oxígeno, que establece la cantidad de oxígeno que requieren las bacterias de este efluente para descomponer los residuos presentes en el mismo.

1.7.3. Industria gráfica

El ritmo de crecimiento de la industria gráfica [19] tan solo en la región de América Latina fue del 4% en los últimos años, por lo que se espera que este sector siga en continuo crecimiento. La industria gráfica es un sector que contamina severamente los cuerpos de agua, ya que debido al procesamiento que conllevan sus operaciones unitarias, existen aportes de aguas residuales de sus procesos que presentan alta carga de contaminantes orgánicos e inorgánicos. El Ministerio de Medio Ambiente [20] estima un porcentaje de

afectación del 33% de este tipo de industria en los recursos de agua en Ecuador. De la misma forma, algunos estudios [21] muestran que existen componentes tóxicos (en concentraciones mayores al 90%) que pueden llegar a afectar no sólo al ecosistema acuático, sino también a la salud humana, con problemas genéticos y cáncer, entre otros.

Aunque en la actualidad, este tipo de industria se encuentra amenazada por el desconocimiento de técnicas de control de calidad en el área de fabricación, que genera una gran cantidad de desperdicios de recursos materiales. La competencia en este sector también se ha incrementado, promoviendo la competitividad industrial [22].

La Industria Gráfica ha tenido un crecimiento notable en la provincia del Tungurahua, aspecto generado por el gran movimiento comercial y el auge productivo de la provincia, que ha permitido en estos últimos años la aparición de varias nuevas empresas que satisfagan las necesidades con otra propuesta de productos y servicios.

Los efluentes provenientes de este sector industrial, son considerados tóxicos por el tipo de tintas utilizadas durante la impresión o prensado. Estas aguas residuales contienen altas cantidades de Sólidos Suspendidos Totales y una alta Demanda Química y Biológica de Oxígeno, que aportan el 22% de la DBO en los ríos Machángara y Monjas, donde se descargan los efluentes industriales del sector El Inca en la Provincia del Pichincha [23].

1.7.4. Industria textil

La industria textil representa un sector económico importante por su aporte a la producción nacional y la generación de divisas. El 78% de la producción y más del 70% de establecimientos textiles se sitúan en las provincias del Guayas y Pichincha [24].

Según los análisis físicos, químicos y microbiológicos del Plan Maestro de Alcantarillado del Municipio de Pelileo, los valores de DBO bordean los 450 mg/l y los de DQO, el 880 mg/l. El 60% de la población de Pelileo está compuesta por 42000 habitantes se dedican a la industria textil, donde se encuentran registradas 48 lavadoras de jeans y se estima que trabajan **22 lavadoras ilegalmente** [25]. Estas lavadoras son pequeñas plantas industriales dedicadas básicamente al teñido de prendas de vestir tipo jean, las cuales manejan un caudal promedio de 30 m³/día.

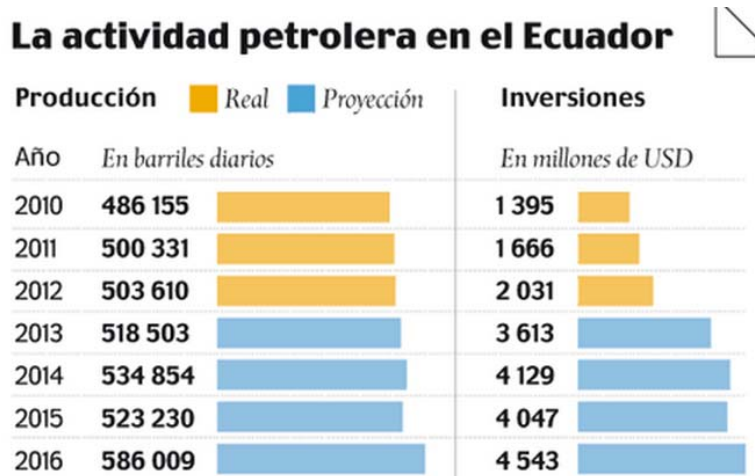
La industria textil emplea en sus procesos múltiples químicos como colorantes sulfurosos, permanganato de sodio, ácido oxálico, entre otros, para asegurarse de que la prenda jean adquiera la tonalidad adecuada y conseguir la mejor textura de la tela. La mayor parte de este tipo de industria son consideradas medianas y pequeñas empresas, por lo que presentan una desventaja con respecto al capital de inversión para adecuar una adecuada planta de tratamiento de efluentes, además del poco espacio con el que cuentan [26].

1.7.5. Industria hidrocarburífera

La producción nacional de petróleo se obtiene de los yacimientos del Oriente (99.5%) y de la Península de Santa Elena (0.5%). A partir de marzo de 1993, en que empezaron a producir los campos descubiertos por las compañías de prestación de servicios, los volúmenes de extracción han ido en franco ascenso y en la actualidad se aproximan a una tasa de 390 mil barriles por día, (MBD) [27].

Las diferentes clases de reservas de las cuales se extrae el crudo, constituyen instrumentos importantes para planificar las operaciones de desarrollo de las empresas, estatales o privadas, y para las proyecciones de los ingresos que percibe un país por la comercialización de sus recursos hidrocarburíferos, con los cuales se establecen los siguientes valores (Figura

1.2) que demuestran que la actividad petrolera seguirá siendo una importante actividad industrial productiva [28].



Fuente: Secretaría de Hidrocarburos/ El Comercio

Figura 1.2. Actividad petrolera ecuatoriana para el 2016.

La cadena productiva (explotación, refinación, distribución y almacenamiento) de los derivados de petróleo aporta contaminación a los cuerpos de agua, tanto por derrames como por manejo ineficiente de las aguas de formación. Las fuentes de abastecimiento de aguas subterráneas y superficiales se han visto afectadas alrededor del mundo, por la contaminación con hidrocarburos [29]. Los acuíferos se han visto afectados de la misma forma por derrames en plantas industriales, fugas en grandes tuberías de descarga, perforaciones en tuberías y depósito de hidrocarburos, etc.

Este tipo de contaminación produce un cambio en las características organolépticas del agua que induce al rechazo de los consumidores, y su ingestión representa un riesgo para la salud. Así mismo, el ecosistema puede sufrir afectaciones debidas al impacto negativo de estos contaminantes sobre sus diferentes componentes.

Las contaminaciones de este tipo de industria pueden presentarse de 2 formas generales: puntuales y sistemáticas. Las primeras ocurren de manera fortuita en los cuerpos de agua donde generalmente no hay presencia de hidrocarburos. Las segundas son habituales y caracterizan a aquellas aguas

que son contaminadas por la actividad antrópica que en ellas se realiza. Por otro lado, las fuentes de la contaminación pueden ser simples o múltiples, y verter al medio uno o varios componentes del petróleo [30].

Los hidrocarburos se clasifican como alifáticos y aromáticos, y en su gran mayoría presentan baja solubilidad en agua. Entre los hidrocarburos aromáticos están los monocíclicos, como los BTEXs (benceno, tolueno, etil benceno y xileno) que se encuentran en alrededor del 18% en la gasolina [31] y se caracterizan por ser altamente tóxicos, cancerígenos [32] y parcialmente solubles en agua. La razón por la cual los BTEXs son considerados un serio problema es por el efecto tóxico que tiene a largo plazo en los reservorios de agua. Los BTEXs se encuentran entre los contaminantes más detectados frecuentemente en los sistemas públicos de agua potable de Estados Unidos [25]. Por otro lado, los hidrocarburos aromáticos policíclicos han presentado ser de la misma forma un problema ambiental, dado a que son recalcitrantes, tienen un alto potencial de bioacumulación, en su mayoría son tóxicos presentando riesgos cancerígenos y mutaciones en los seres humanos.

1.8. Bibliografía

- [1]. Bolívar, C. J. P. (2004). El agua: sus formas, efectos, abastecimientos, usos, daños, control y conservación. Ecoe Ediciones. Bogotá, Colombia.
- [2]. Secretaría Nacional del Agua, SENAGUA. (2009). Informe de rendición de cuentas 2008-2009. Guayaquil, Ecuador.
- [3]. 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.
- [4]. PNUMA, FLACSO Ecuador Ministerio del Ambiente, BID, ECORAE, PMRC, ESPOL. (2008). GEO Ecuador 2008: Informe sobre el estado del medio ambiente. Ecuador.
- [5]. Iza, A. O., & Rovere, M. B. (2006). Gobernanza del agua en América del Sur: dimensión ambiental. IUCN, Vol. 53, 1-461.
- [6]. Fischer, H. B. (Ed.). (1979). Mixing in inland and coastal waters. Access Online via Elsevier, 104-147
- [7]. Gómez, C., & Vicente, J. (2009). "Diagnóstico De La Situación Actual Del Ecosistema Manglar En El Ecuador". Informe de resultados. Guayaquil, Ecuador.
- [8]. Ministerio del Ambiente del Ecuador. (2013). Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA).
- [9]. Ministerio del Ambiente. Centro Ecuatoriano de producción más limpia (2004). Diagnóstico base para el desarrollo de política y estrategia nacional de producción más limpia. Informe de resultados. Quito Ecuador.
- [10]. Panayotou, T., Faris, R., & Uribe, E. (2003). Informe técnico "Competitividad Y Contaminación Industrial en La Región Andina."

Corporación Andina de Fomento (CAF).

- [11]. Victoria Soldevila Lafon. Universitat Rovira i Virgili (2008). El impacto medioambiental de las explotaciones porcinas en Catalunya desde una perspectiva de filière. XI Jornadas de Economía Crítica, informe. Bilbao, España.
- [12]. Martos, J. González, Ma. Dolores Omil, R. de la Mata. (2006). Agentes Forestales de la Xunta de Galicia. Editorial MAD, Vol 2, España.
- [13]. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial de los Estados Mexicanos. Análisis De Agua - Determinación Del Ph - Método De Prueba (Cancela A La Nmx-Aa-008-1980) Water Analysis - Determination Of Ph - Test Method. Ingeniería de Tratamiento de Aguas Residuales.
- [14]. Glosario Ambiental. Definición de Carbono Orgánico Total (COT). (http://www.ecoportal.net/servicios/glosario_ambiental/a).
- [15]. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC), Informe del Censo Nacional Económico 2010 (CENEC).
- [16]. Ec. Luis Rosero. (2012). Reporte sobre “La contaminación del agua: del estero al océano.” Diario El Telégrafo.
- [17]. Ley de Aguas, codificación. Codificación 16, Registro Oficial 339 de 20 de Mayo del 2004.
- [18]. Manosalvas Arias V. (2007). Estudio de la viabilidad de la implantación del sistema de manejo biológico de aguas residuales para pequeños y medianos productores de la industria de lácteos y derivados. Proyecto de Tesis. Universidad Tecnológica Equinoccial.
- [19]. Sánchez J. (2006). Diagnóstico de la Gestión Empresarial: “La Industria Gráfica” en el período 1999-2004. Informe. Universidad Andina Simón Bolívar, Ecuador.

- [20]. Estudio de potenciales impactos ambientales y vulnerabilidad relacionada con las sustancias químicas de tratamiento de desechos peligrosos en el sector productivo del Ecuador. Gobierno del Ecuador.
- [21]. Lichao Ding, Yunnan Chen, Jingbiao Fan. (2011). An overview of the treatment of print ink wastewaters. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. Vol. 3(10), pp. 272-276, 22.
- [22]. Cabezas M., Llugsha C. (2004). Reutilización del agua en el proceso de tintura de poliéster – algodón en colores claros, medios y oscuros en la planta de S. J. Jersey Ecuatoriano. Universidad Tecnológica Equinoccial. Tesis doctoral, Facultad Ciencias de la Ingeniería. Quito, Ecuador.
- [23]. IMQ, Dirección de Higiene y medio Ambiente-DCCA. Informe Técnico del Estudio de Calificación Ambiental-Plan Piloto de Control Ambiental Sector Industrial El Inca, p. 40. Ecuador.
- [24]. Dávalos Carrasco, X. F. (2005). Tesis Doctoral “La industria textil en el Ecuador: importancia económica, competitividad y especialización productiva en el período 1990-2004.” Quito, Ecuador.
- [25]. Industria del jean afecta al Río Patate. Septiembre 2009. Ecuadorimmediato.com
- [26]. Sandao H., Luzuriaga C. II Seminario Taller sobre los Textiles y el Vestido. Ministerio De Comercio Exterior, Industrialización, Pesca Y Competitividad. Montevideo, Uruguay.
- [27]. Segovia Chica A, Banco Central del Ecuador (1994). Informe “Consideraciones sobre el futuro petrolero del Ecuador.” Quito, Ecuador.
- [28]. Araujo A. Reporte técnico sobre El futuro petrolero se planea con el ITT. Diario El Comercio. Septiembre 2013.
- [29]. El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A., Makhoulf, S. (2009).

Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of Environ. Manag.*, 91(1), 180-185.

- [30]. Prieto Díaz, V. I., Martínez de Villa Pérez, A. (1999). La contaminación de las aguas por hidrocarburos: un enfoque para abordar su estudio. *Revista Cubana Higiene y Epidemiología*, 37(1), 13-20.
- [31]. Misiti, T., Tezel, U., & Pavlostathis, S. G. (2012). Fate and effect of naphthenic acids on oil refinery activated sludge wastewater treatment systems. *Water Research*, Vol 47(1), 449-460.
- [32]. Mizzouri, N. S., & Shaaban, M. G. (2013). Kinetic and hydrodynamic assessment of an aerobic purification system for petroleum refinery wastewater treatment in a continuous regime. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, 1-9.

CAPÍTULO 2

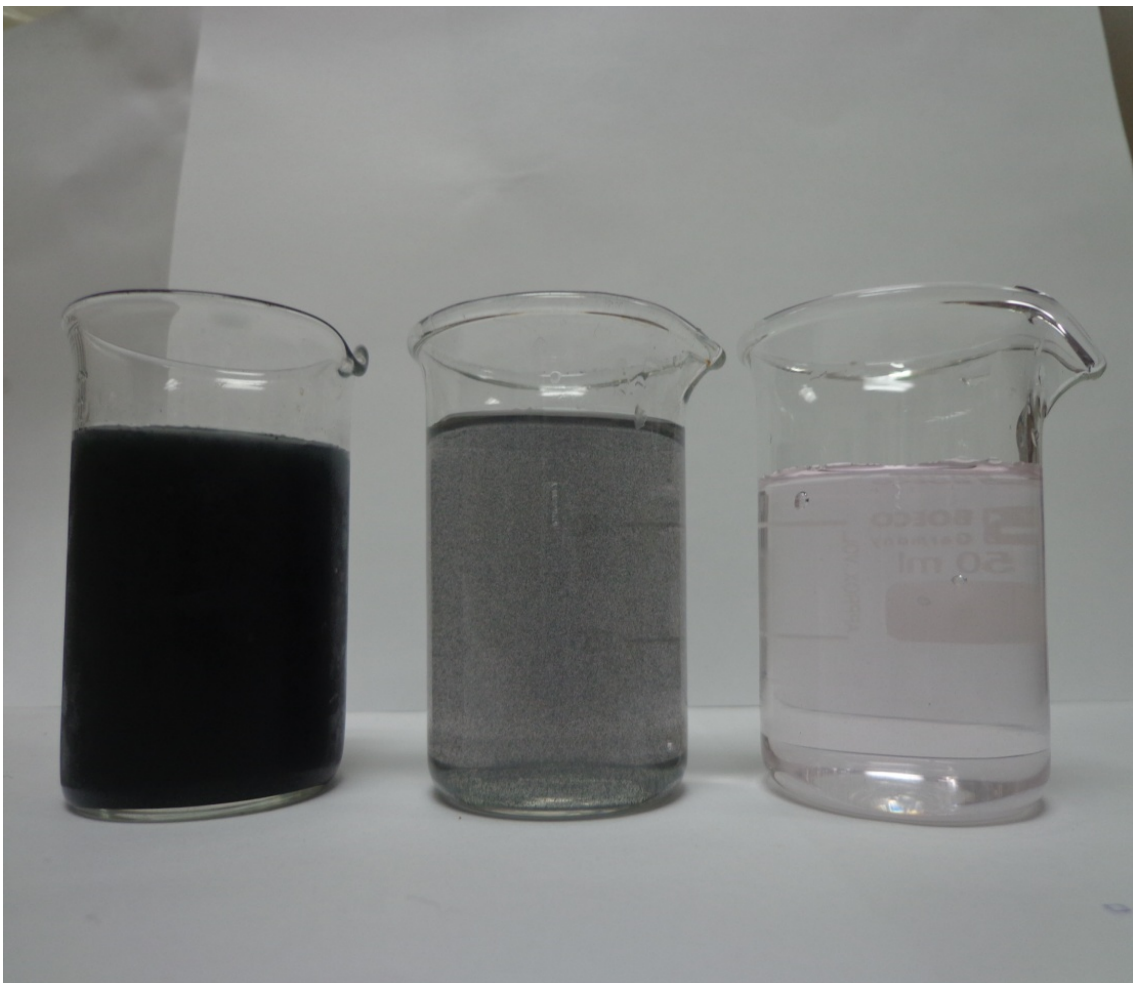
PROCESOS

CONVENCIONALES Y

AVANZADOS DE OXIDACIÓN

EN EL TRATAMIENTO DE

AGUAS



2. Procesos convencionales y avanzados de oxidación en el tratamiento de aguas

2.1. Procesos convencionales de efluentes industriales

En la ingeniería de las aguas residuales se ha experimentado ampliamente con las operaciones unitarias convencionales de depuración, las mismas que han sido usadas en distintas combinaciones de procesos que han conducido a mejorar las condiciones físico-químicas y microbiológicas de los efluentes industriales previo a su vertido a los cuerpos receptores [1]. Estos vertidos han sido regulados por los organismos de control ambiental sean éstas locales, regionales o estatales, por lo que los generadores de residuos líquidos han intentado utilizar las mejores alternativas que conduzcan a mejorar su desempeño en materia sanitaria y ambiental [2].

Los procesos de tratamiento convencional de aguas residuales pueden clasificarse como físicos, químicos y biológicos, y pueden ser usados en combinaciones que dependen de la calidad física, química y biológica del agua a ser tratada [3]. La Tabla 2.1 presenta un resumen de las operaciones unitarias que se utilizan en los sistemas de tratamiento tradicionales [4].

Tabla 2.1. Resumen de operaciones unitarias vinculadas con los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales.

Clasificación de procesos	Proceso	Campo de utilización
Físicos	Desbaste	Eliminación de sólidos grandes, palos, plásticos, textiles.
	Sedimentación	Eliminación de sólidos en suspensión.
	Flotación	Eliminación de grasas y aceites.
	Desgasificación (<i>air stripping</i>)	Eliminación de gases.
	Adsorción	Eliminación de compuestos

Químicos		orgánicos, color en carbón activo.
	Floculación-coagulación	Aplicación de químicos floculantes y coagulantes para eliminar sólidos en suspensión de pequeña dimensión y masa.
	Neutralización	Mejoramiento del pH del agua.
	Oxidación	Remoción de contaminantes químicos especialmente metales pesados.
	Intercambio iónico	Remoción de contaminantes químicos especialmente metales pesados.
Biológicos	Sistemas Aeróbicos	Acción metabólica para eliminar sólidos en suspensión y materia orgánica soluble por aireación.
	Sistemas Anaeróbicos	Acción metabólica para eliminar sólidos en suspensión y materia orgánica soluble, producción de biogás.

Los procesos de tratamiento convencional que se han aplicado muy profundamente están asociadas con la separación de partículas grandes presentes en el efluente a ser tratado, seguido de un proceso de sedimentación de partículas más pequeñas que por sus características físicas, tamaño, estructura, composición, pueden experimentar este proceso de retención [5]. La separación de partículas pequeñas depende de las características del flujo del fluido, esto es si es turbulento o es laminar, las condiciones de los estanques donde se desarrolla el proceso de separación y la resistencia física de las partículas ante las condiciones del flujo.

Cuando la separación de las partículas por el proceso físico de la sedimentación no es eficiente y no permite mejorar la calidad del efluente tratado, se hace necesario utilizar técnicas de tratamiento químico que involucren la utilización de coagulantes y floculantes, cuya naturaleza química permita la aglomeración de partículas pequeñas en otras más grandes que se agrupen formando flóculos que por su peso y agregación pueden sedimentar, permitiendo la clarificación del efluente [6].

Las aguas residuales generadas en ambientes urbanos son generalmente tratadas por estos métodos de clarificación [7]. Cuando los espacios para la ubicación de las plantas de tratamiento de vertidos no son adecuados, caso contrario, las lagunas de estabilización, donde ocurre la degradación biológica de la materia orgánica presente en estos vertidos, es la mejor alternativa tecnológica [8], aún cuando se requiere de grandes áreas de tratamiento y largos tiempos de residencia del fluido en las lagunas.

Debido a que los procesos de clarificación que involucran coagulación-floculación-sedimentación no siempre son eficientes, la ingeniería de aguas se sustenta en la necesidad de pasar los efluentes semitratados a través de filtros, donde dependiendo de la naturaleza del medio filtrante, es posible la separación de las partículas que no alcanzaron a sedimentar a través de los procesos antes descritos [2].

Debido a la presencia de microorganismos, bacterias y virus, las aguas ya tratadas por los procesos anteriores deben ser desinfectadas, estas deben someterse a la eliminación de estos organismos [9]. De ahí que la desinfección de los efluentes es obligatoria para garantizar la seguridad sanitaria de los vertidos. Las técnicas tradicionales de desinfección conducen a la utilización del cloro como desinfectante, pero procesos más costosos y más eficientes, sobre todo por la no formación de compuestos químicos secundarios en la matriz del efluente, involucran la ozonización y la utilización de radiación ultravioleta [10].

En síntesis, los métodos convencionales de tratamiento generalmente han sido muy utilizados en la ingeniería de aguas residuales, y por tanto en el mejoramiento de la calidad de los vertidos industriales y urbanos [1].

En la ingeniería sanitaria se ha promovido sistemáticamente la aplicación de métodos biológicos de tratamiento de los efluentes que salen de un sistema tradicional. Estos métodos involucran la eliminación de materia orgánica por biodegradación de ésta con la ayuda de microorganismos que crecen, se desarrollan y actúan frente a la materia orgánica presente en el efluente degradándola y permitiendo su eliminación, con lo cual se ha conseguido más del 80% de eficiencia en el proceso de purificación de los vertidos [1]. Los esquemas de tratamiento son aplicables a flujos continuos de efluentes, pero con tiempos de residencia altos [11].

La aplicación de los sistemas tradicionales y el requerimiento de aumentar la eficiencia en la depuración depende del uso potencial que se va a dar al vertido luego de la salida del sistema. Por ejemplo, si sólo se trata de cumplir con un requisito legal, al alcanzar el vertido los límites permisibles establecidos para las descargas en la normativa ambiental pertinente, entonces se habría conseguido el propósito del sistema de tratamiento. Sin embargo, la responsabilidad ambiental de las organizaciones hace pensar que la solución no está en conseguir sólo el cumplimiento del marco legal ambiental aplicable, sino más bien en llegar a reusar los vertidos tratados en otras actividades sean éstas, la agricultura, la recreación o el mejoramiento paisajístico de una comunidad y hasta la depuración con fines de potabilización, sobre todo en territorios donde la disponibilidad de agua es escasa.

Es entonces cuando la utilización de metodologías de tratamiento no convencional se hace muy importante. La Figura 2.1 presenta un esquema de un sistema de tratamiento convencional que puede ser aplicado a un vertido industrial con alto contenido de materia orgánica biodegradable y no tóxica (bajas concentraciones de metales pesados y compuestos orgánicos tóxicos) [12].

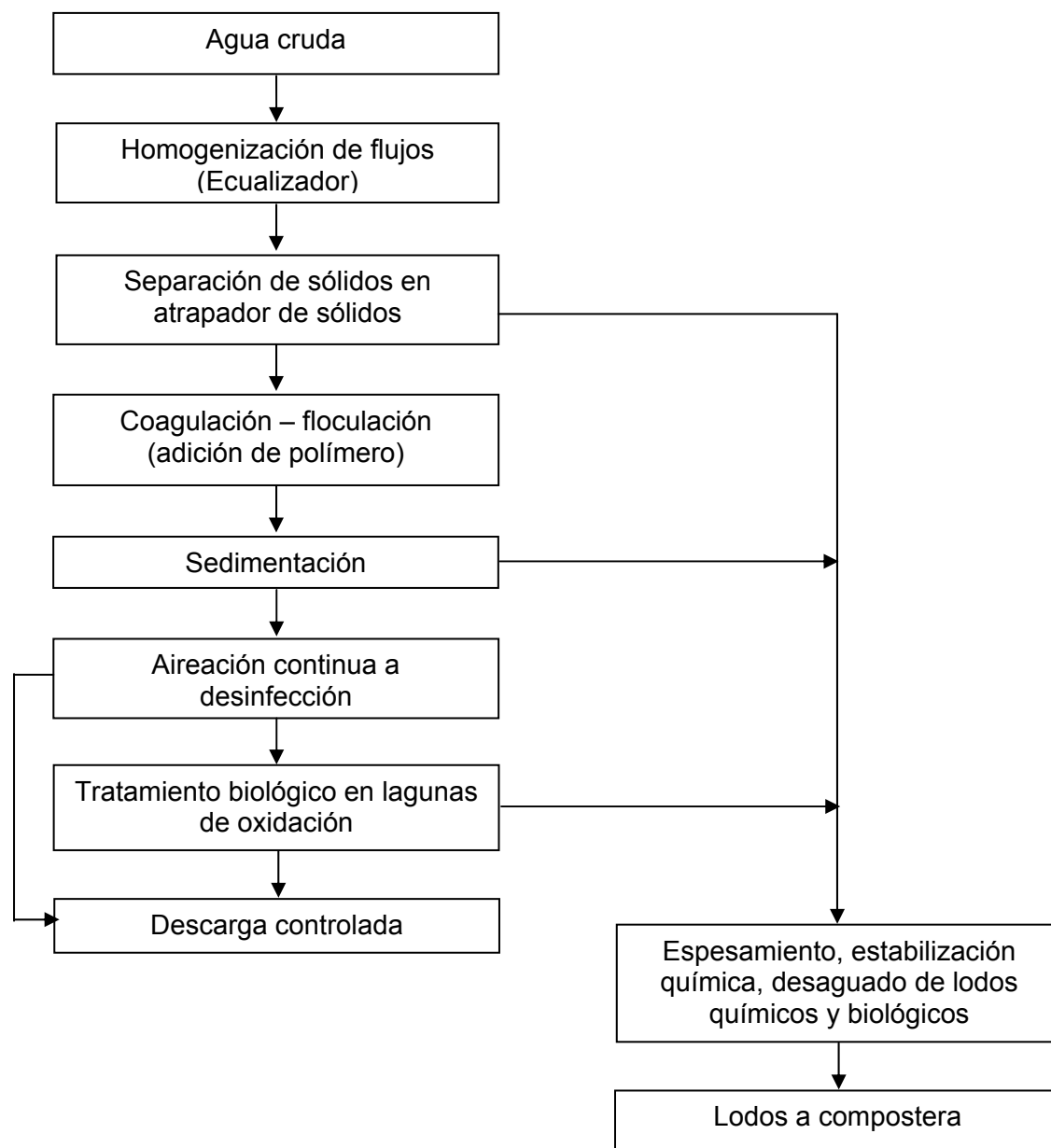


Figura 2.1. Esquema de tratamiento convencional para vertidos industriales no tóxicos.

2.1.1. Tratamiento biológico

2.1.1.1. Procesos aeróbicos

Lodos activados

Este es uno de los procesos biológicos más comunes y utilizados desde hace ya varios años para el tratamiento de aguas residuales domésticas e

industriales [13]. Luego de un tratamiento primario, muchas veces es necesario remover la DOB soluble y coloidal, para lo cual son tratados por un sistema de lodos activados, que incluye un tanque de aireación seguido de un clarificador. La etapa de aireación generalmente se da en un tanque de mezcla completa o en biorreactores de flujo pistón, donde existe una biomasa con suficiente oxígeno disuelto (mayor a 2 mg/l), para lo cual consta de difusores de aire en el fondo del tanque que no sólo proveen oxígeno sino también contribuyen al mezclado [14]. La Figura 2.2 muestra el balance de materia en un reactor de lodos activados. El agua una vez aireada pasa al clarificador, donde por gravedad se separan los sólidos sedimentables, depositándose en la base del tanque. La biomasa que se ha separado regresa al tanque de aireación con el fin de mantener un nivel de biomasa adecuado dentro de éste. El exceso de biomasa producido durante el proceso de biodegradación es eliminado como lodos [15].

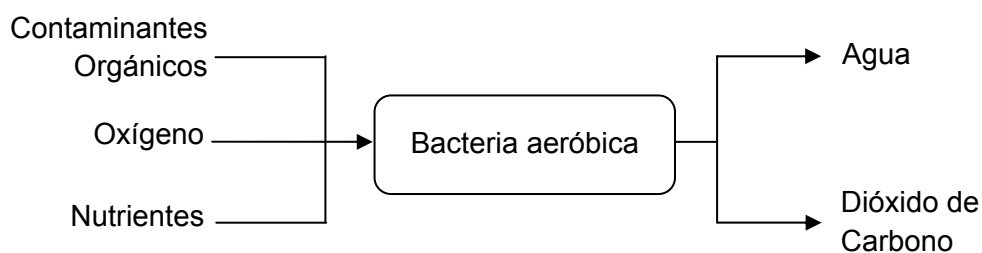


Figura 2.2. Principio de lodos activados.

Lagunas aireadas

Son lagunas similares a las de estabilización, pero poseen aireadores con el fin de eliminar olores propios de la alta carga orgánica que suelen recibir. La diferencia con el tratamiento de lodos activados es que el agua se almacena en un depósito realizado en un terreno [16].

Filtros percoladores

Son estanques rellenos de algún medio de sólidos con un área superficial considerable, como piedras generalmente entre 2.5 y 10 cm de diámetro o materiales plásticos de relleno, donde se adhieren los

microorganismos propios de la biomasa. Los principales factores a tener en cuenta son: el caudal del agua de entrada y la carga orgánica [17].

Biorreactores de membrana

Es un tratamiento implementado recientemente, con el fin de biodegradar contaminantes orgánicos solubles [18]. Este proceso se ha comenzado a utilizar en el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales, de manera limitada. El tratamiento de membranas es muy similar al de lodos activados, ya que consta de un tanque de aireación donde se encuentra presente la biomasa, sin embargo la diferencia radica en la forma en que separan los sólidos. En este proceso biológico, los sólidos son separados por unidades de microfiltración o ultrafiltración, para lo cual utilizan membranas poliméricas. Entre las ventajas que tiene este método están: el asegurar que no habrá sólidos presentes luego del tratamiento lo cual permitiría reutilizar el agua en procesos de enfriamiento, ocupan hasta el 60% de espacio menos que los lodos activados [19].

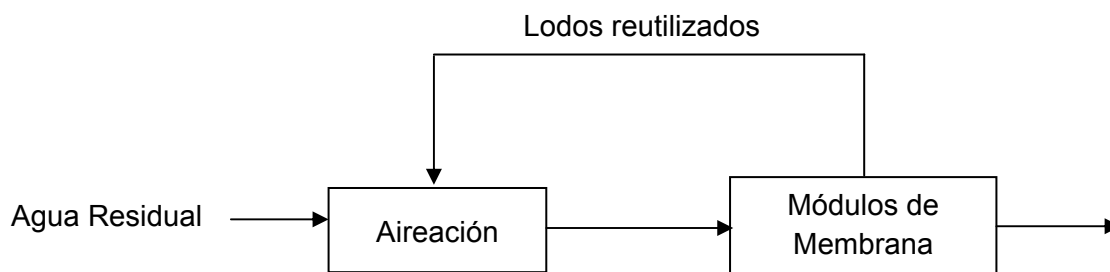


Figura 2.3. Sistema biológico de membranas.

2.1.1.2. Procesos anaeróbicos

Filtros anaerobios

Son columnas rellenas de diferentes medios sólidos porosos (1-5 mm), con el fin de tratar materia orgánica. En el medio poroso, el cual se mantiene inmóvil dentro del lecho, se crea una biopelícula de bacterias por la que pasa el agua residual ya sea de forma ascendente o descendente. Son utilizados para

altas cargas orgánicas (DQO entre 5000-15000 ppm por día) [20], sin embargo no aceptan una alta carga de sólidos suspendidos en el agua residual.

Los filtros biológicos se basan en la actividad de una comunidad de microorganismos (biomasa) que están adheridos al lecho filtrante. Los microorganismos oxidan la materia orgánica presente en el agua, produciendo energía y por consiguiente una fuente de nutrientes, los cuales son útiles para aguas de riego [21].

El carbón activado es un medio filtrante muy utilizado para tratar agua potable, dado a su alta capacidad de adsorción [22]. Sin embargo la saturación del mismo se da en corto tiempo, por lo cual es necesario regenerarlo ya sea por métodos térmicos, químicos e incluso ultrasónicos [23]. Es de suma importancia que el medio filtrante cuente con una gran área superficial que permita incrementar la capacidad de adsorción pues de esta forma, está dando un gran espacio para el crecimiento de microorganismos en la superficie del lecho. Por lo cual el proceso de tratamiento se basa en tanto en la adsorción como en la degradación biológica de contaminantes.

La adsorción es más dominante durante la etapa de climatización, donde los microorganismos comienzan a adherirse al medio [24]. La última etapa está controlada básicamente por la actividad microbiológica. Es necesario controlar la cantidad de biomasa en el medio, pues un exceso de este causa un atasco del biofiltro [25]. El exceso de biomasa puede eliminarse por un retrolavado, el cual ayuda a eliminar células muertas y productos finales creando de esta forma sitios disponibles para nuevos microorganismos.

Para acondicionar la superficie, el fluido debe entrar en contacto con ésta. En los primeros minutos se acondiciona con los nutrientes necesarios, por el transporte de células orgánicas y microorganismos. Los detalles de este proceso no están claros aún, y es conocido por un proceso caótico y dinámico. Una película acondicionada se considera debe tener un espesor en 30 a 80 nm de glicoproteínas, proteínas y ácidos húmicos [26].

Reactor anaerobio de lecho fluidizado

Son columnas en donde se hace recircular un líquido con sólidos porosos, con el fin de mantener las partículas suspendidas o fluidizadas [27]. Este tipo de lecho permite tener altas concentraciones de microorganismos, aumentando de esta forma su eficiencia, sin embargo no es muy común su aplicación a escala industrial.

2.2. Fotoquímica

La fotoquímica es un proceso inducido por irradiación y consiste en la absorción de ésta por una molécula. La absorción se da a determinadas longitudes de onda consiguiendo la activación de las moléculas de los reactivos como consecuencia de la energía térmica, constituyendo una de las características que diferencian las reacciones fotoquímicas de las reacciones ordinarias [28]. En éstas la elevación de temperatura hace aumentar la energía de todas las moléculas presentes en el medio de reacción. La activación fotoquímica al contrario es más selectiva, de modo que si se selecciona de manera adecuada las condiciones de trabajo, permite excitar un solo tipo de moléculas [29].

Consecuentemente la energía que interviene en la activación de las moléculas por vía fotoquímica es muy superior puesta en comparación con la que participa en las reacciones térmicas [30], ocasionando que en éstas tan solo puedan alcanzarse reacciones de excitación y vibración mientras que en procesos fotoquímicos las moléculas alcanzan suficiente energía para pasar a estados electrónicos excitados, consiguiendo inclusive la disociación.

Los estados electrónicos excitados tienen una geometría, una densidad electrónica y por consiguiente una reactividad distinta a la del estado fundamental, dando lugar por ende a productos diferentes a los que se obtendrían mediante reacción térmica [31].

Proceso Termoquímico

En este tipo de procesos se establecen interacciones entre la energía y las reacciones químicas en donde la radiación absorbida se convierte en energía térmica provocando una reacción química [32]. Este tipo de procesos son empleados en la producción de combustibles fósiles.

Las diferentes etapas que constituyen la reacción química de los procesos termoquímicos son:

- o Pirolisis
- o Gasificación
- o Combustión

Proceso Fotoquímico

Describe los efectos de la irradiación electromagnética inducida con longitud de onda de 100 nm a 1000 nm en un sistema químico. Se inician por medio de la absorción de la radiación por al menos un componente de la mezcla de reacción [33]. En un proceso primario, los productos se forman a partir del estado excitado de un reactivo. Los productos de un proceso secundario se originan a partir de los intermediarios que se forman del estado excitado de uno de los reactivos. Una ulterior diferencia radica en la selectividad de activación inherente a las reacciones fotoquímicas, de forma que sólo las moléculas que absorben una particular energía radiante se excitan electrónicamente, y aún dentro de una molécula pueden seleccionarse absorciones de grupos cromóforos distintos.

2.2.1. Foto-activación

Una reacción fotoquímica se inicia con la fotoactivación. Una molécula M absorbe una cierta cantidad de radiación electromagnética, $E = h\nu$, lo que hace que un electrón suba a un nivel de energía más alto o estado de excitación,

convirtiendo la molécula M al estado de excitación M^* . Cabe resaltar que este estado se mantiene por muy poco tiempo [29].

Como ejemplo se puede tomar al átomo de helio, de tal manera que se pueda lograr una mejor visión de lo que es la fotoactivación. Como se sabe, la configuración electrónica del átomo de helio es $1s^2$ lo que significa que posee dos electrones en el orbital s. Estos electrones al ocupar el mismo orbital ($\uparrow\downarrow$), poseen un momento angular resultante de spin cero. Se llama singlet al arreglo de spins apareados. Como se puede observar, en la configuración electrónica en estado de excitación uno de los electrones es promovido al orbital 2s, resultando una configuración $1s^1 2s^1$. Los dos electrones no necesitan tener direcciones opuestas pues ocupan dos orbitales distintos. Este arreglo de spin paralelo ($\uparrow\uparrow$) da un spin total no-cero y es llamado triplet. La regla de Hund afirma que el estado triplet es menos estable que el singlet [34].

El estado singlet por lo general dura un corto tiempo. El estado singlet y triplet comparten una geometría común cuando sus curvas de energía de activación se intersecan. La foto-activación es uno de los mecanismos para desemparejar el spin de dos electrones (es decir convertir $\uparrow\uparrow$ a $\uparrow\downarrow$), en el cual la molécula podría sufrir *intersystem crossing*, y se convierte al estado triplet. Si una molécula en estado de excitación cruza a un estado triplet junto, deposita energía en los alrededores lo cual conlleva a observar fosforescencia en la sustancia. La estructura atómica de la molécula puede también ser alterada, por ejemplo perdiendo o ganado electrones.

2.2.2. Procesos fotoquímicos

Hay muchas maneras distintas de disipar la energía absorbida por una molécula. El proceso conocido como decaimiento radiactivo se caracteriza por la descomposición espontánea de un núcleo, generando energía en forma de fotones [35]. Por otro lado, el decaimiento no radiactivo consiste en la transferencia de energía a través de vibración, rotación y traslación a los átomos vecinos. Una molécula excitada puede también tomar parte en una reacción química.

Las moléculas y radicales libres pueden ser ionizadas a M^+ o M^- por transferencia de electrones entre moléculas, a este proceso se lo conoce como fotoionización. Se puede dar el caso, de que la energía absorbida sea transferida a otra molécula N^* causando la pérdida de su estado de excitación a la molécula M^* .

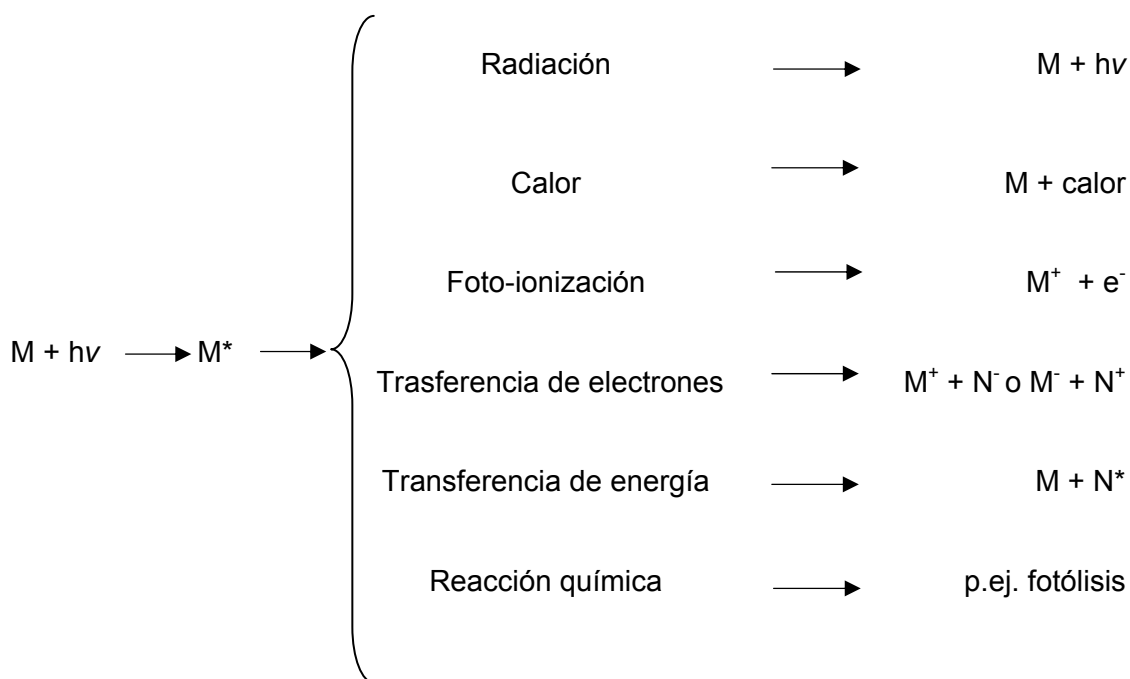
La fotólisis es otra reacción fotoquímica en la que el enlace de las moléculas foto-activadas se rompe una vez que la energía fue absorbida. Esto sólo sucederá cuando la energía del fotón U a liberar es mayor que la energía del enlace. Esta energía está dada por la siguiente expresión:

$$U = \frac{h c}{\lambda}$$

h = constante de Planck

c = la velocidad de la luz

λ = longitud de onda



2.3. Procesos avanzados de oxidación

Existen muchas variantes tecnológicas de tratamiento de aguas residuales industriales, las mismas que constituyen métodos no tradicionales de purificación de las aguas residuales industriales. Las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs) de la materia orgánica, tóxica y no tóxica, contenida en las aguas residuales industriales, merecen especial atención por sus interesantes aspectos técnicos y ambientales asociados. Las TAOs han sido desarrollados con el objetivo de presentar una alternativa más eficiente a los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales, logrando oxidar una gran variedad de contaminantes orgánicos [36]. Los procesos convencionales de aguas residuales tales como tratamientos biológicos, químico-físicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.), adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, no logran detoxificar muchos de las aguas residuales industriales generados hoy en día de una forma eficiente y económica [37].

Las TAOs se caracterizan por la generación de radicales $\text{OH}^\cdot$. Este radical se genera por medios fotoquímicos o por otras formas de energía capaces de degradar una gran variedad de sustancias tóxicas al convertir compuestos orgánicos en dióxido de carbono, agua y sustancias inorgánicas debido a que poseen un elevado potencial de oxidación.

En casi todos los casos, estas técnicas han mostrado tener altos niveles de eficiencia y han sido propuestos como métodos de tratamiento en condiciones de producción de efluentes por lotes [38-48]. Algunas ventajas que se han observado de la aplicación de los procesos avanzados de oxidación son entre otras las siguientes:

- o Interviene en el tratamiento de contaminantes empleando reactivos a baja concentración [49].

- o El proceso impide la formación de subproductos o se forman en baja concentración [29].
- o El contaminante no solo cambia de fase sino que a su vez es transformado químicamente [50].
- o El proceso resulta útil en la remoción de contaminantes refractarios tolerantes a procesos biológicos [51].
- o Es empleado para disminuir la concentración de compuestos formados en pretratamientos alternativos [52].
- o El tiempo de reacción es relativamente corto en comparación con otros métodos de tratamiento, como el tradicional uso de sulfato de aluminio.
- o Se elimina casi totalmente el color de efluentes cuya matriz es fuertemente coloreada [53].
- o La aplicación de radiación ultravioleta mejora la velocidad de la reacción y el tiempo de contacto [40].

Existen sin embargo desventajas que deben permitir a través de estudios encontrar soluciones efectivas. Una de estas desventajas es que las técnicas avanzadas de oxidación como las aplicadas se desarrollan en sistemas de tratamiento por lotes [54], esto es en instalaciones industriales pequeñas. Sin embargo, la alta eficiencia de estas técnicas permite emplear reactores relativamente pequeños que podrían ser ubicados en espacios reducidos.

Otra ventaja es que el olor del efluente se reduce significativamente en tiempos cortos luego de la aplicación de los químicos y la radiación UV [37]. Esto se debe a la fuerte oxidación de la materia orgánica presente en el efluente a ser tratado.

Luego de la aplicación de los químicos y la radiación UV, no es necesario adición de cloro u otro desinfectante, ya que las bacterias coliformes, por ejemplo se eliminan en menos de dos horas [55].

Las TAOs pueden ser clasificadas en fotoquímicas y no fotoquímicas. La Tabla 2.2 presenta un listado general de estas técnicas [56].

Tabla 2.2. Clasificación de las Técnicas Avanzadas de Oxidación utilizadas en tratamiento de aguas residuales.

Técnicas no fotoquímicas de oxidación	Técnicas fotoquímicas de oxidación
Ozonización en medio alcalino, O_3/OH^-	Peróxido de hidrógeno /UV
Ozonización con H_2O_2 , O_3/H_2O_2	Ozono/UV
Reacciones de Fenton, H_2O_2/Fe^{+2}	Fotólisis de agua en el UV de vacío
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	Fotocatálisis heterogénea
Radiólisis con aplicación de haces de electrones	
Plasma no térmico	

2.3.1. Técnicas no fotoquímicas de oxidación

2.3.1.1. Peróxido de hidrógeno

De los oxidantes comúnmente utilizados en los tratamientos de agua el peróxido de hidrógeno tiene un potencial medio (Tabla 2.3). Su poder oxidante es más fuerte que el cloro, dióxido de cloro, y el permanganato de potasio. A través de procesos catalíticos, el H_2O_2 se puede convertir en radicales hidroxilo ($\cdot OH$) que tienen un poder oxidante sólo superado por el flúor.

Tabla 2.3 Comparación de los potenciales de oxidación de diferentes compuestos

Oxidante	Potencial de oxidación (V)
Flúor	3.0
Radical hidroxilo	2.8
Ozono	2.1
Peróxido de hidrógeno	1.8
Permanganato potásico	1.7
Dióxido de cloro	1.5
Cloro	1.4

Su capacidad oxidante permite inhibir el crecimiento microbiano, oxidar determinados contaminantes fáciles de oxidar como hierro y sulfuros y difíciles de oxidar como disolventes, gasolinas y pesticidas.

La razón por la que el peróxido de hidrógeno se puede utilizar en aplicaciones tan diversas es debido a su variable selectividad. Simplemente ajustando las condiciones de la reacción como por ejemplo, pH, temperatura, dosis, tiempo de reacción, y / o adición de catalizador, el H_2O_2 puede oxidar a un contaminante u otro.

Es capaz de oxidar al sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, aminas y aldehídos. Puede oxidar el cloro residual y compuestos de azufre reducido, tiosulfatos, sulfitos y sulfuros. Oxida cianuros, NO_x / SO_x , nitritos, hidrazina, sulfuro de carbonilo, y otros compuestos de azufre reducido mencionados anteriormente (control de olores / corrosión) [57, 58].

2.3.1.2 Ozonización en medio alcalino

En medio acuoso el ozono da lugar a una serie de reacciones que generan radicales $OH^\cdot$. Al aumentar el pH en el proceso de ozonización la velocidad de reacción y generación de radicales aumenta. De modo que la degradación de la materia orgánica presente en las aguas a tratar se da

mediante la acción del ozono y los radicales producidos en el medio alcalino [59].



Se ha comprobado que un aumento del pH no contribuye con la disminución del COT en el efluente [60].

2.3.1.3 Ozonización con peróxido de hidrogeno ($O_3/OH\cdot$)

El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo como desinfectante de aguas potables. Su uso ha permitido un notable mejoramiento del gusto, color, características de filtración y biodegradabilidad de las mismas [61]. El ozono se transforma sólo en compuestos tan simples como O_2 y H_2O . Los compuestos orgánicos tratados con este reactivo producen aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos. La ozonización es un buen pretratamiento para procesos biológicos, y versátil para técnicas combinadas.

El peróxido de hidrógeno se disocia en medio acuoso para formar el ión hidroperóxido, el cual reacciona con ozono para generar una serie de reacciones. Esta técnica es fácil de automatizar, aunque su aplicación conlleva un alto costo en cuanto a la generación de ozono y el uso de peróxido de hidrogeno. La reacción se muestra a continuación.



La ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples y refractarios al reactivo [62].

2.3.1.4 Oxidación electroquímica

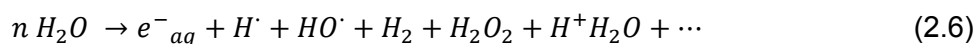
La modificación de la estructura química de una molécula, convirtiéndola en una biodegradable resulta de la aplicación de una corriente eléctrica de 2-20 A. Esta tecnología genera radicales que destruyen de forma parcial la molécula en estudio y/o la oxidan convirtiéndola a una sustancia inocua [63] para el medio ambiente, CO₂ y H₂O. La Tabla 2.3 muestra las ventajas e inconvenientes de esta técnica.

Tabla 2.3. Ventajas y limitaciones de la técnica electroquímica aplicada al tratamiento de aguas residuales industriales en comparación con las técnicas químicas convencionales.

Ventajas		Limitaciones	
•	El electrón es un reactivo de bajo costo	•	Efectividad de espacio-tiempo disminuye
•	Tecnología empleada no causa efectos adversos al medio ambiente	•	Conocimiento extenso de diferentes ramas
•	Manipulación sencilla		
•	Condiciones de operación flexibles (temperatura baja)		
•	Procesos de operación provee seguridad		
•	Es posible tratar dos fluidos a la vez		

2.3.1.5 Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones

El haz de electrones entra en el agua, los electrones pierden energía por colisiones no elásticas con moléculas de agua generando partículas altamente reactivas [64], tales como radicales neutros e iónicos:



Los iones e_{aq} y los iones radicales atacan fuertemente la materia orgánica. Este método es efectivo para tratar compuestos orgánicos volátiles pero su rendimiento podría disminuir con una alta concentración de contaminantes. Además, se cuenta como desventaja el elevado costo eléctrico que implica su puesta en operación [65].

2.3.1.6 Plasma no térmico

El plasma no térmico se puede producir por una descarga eléctrica o un bombardeo de un gas con un haz de electrones de energía prominente. La energía empleada de los electrones es cercano a 10 eV, equivalente a temperaturas altas. El plasma tiene la capacidad de proporcionar especies altamente reductoras y oxidantes [66].

Este método es aplicado en la remoción de SO_x y NO_x de gases de escape, descomposición de hidrocarburos alifáticos y alifáticos halogenados, tratamiento de gases de salida industriales y de incineradores, tratamiento de VOCs en suelos y aguas subterráneas (previa transferencia a la fase vapor por bombeo), tratamiento de sólidos contaminados con VOCs (previa aplicación de calor y fluidización en un gas inerte), entre otros.

2.3.1.7 Descarga electrohidráulica

Esta técnica emplea ultrasonido de potencia entre 15 KHz a 1 MHz empleando la cavitación electrohidráulica. La oxidación de materia orgánica mediante sonólisis se da a través de tres procesos: reacciones de H_2O supercrítica, pirolisis directa y reacciones con los radicales producidos por la reacción térmica, o por las reacciones en presencia de oxígeno [67].

2.3.1.8 Oxidación de agua supercrítica

Consiste en la oxidación de contaminantes de aguas residuales, llevándolo a condiciones supercríticas de 400-700 °C y 25 KPa. Se mezcla el agua residual y el agente oxidante (aire) a estas condiciones críticas, donde el oxígeno es capaz de oxidar cualquier sustancia [68]. Además se generan

radicales hidroxilos que poseen un gran poder oxidante. Se puede complementar el proceso con el uso de catalizadores. Entre las ventajas que presenta esta técnica es la capacidad de degradar compuestos orgánicos persistentes no biodegradables de una forma rápida. Una de las desventajas que presenta el uso de esta técnica es el costo elevado que conlleva el proceso y la dificultad que representa alcanzar las condiciones críticas de operación [69].

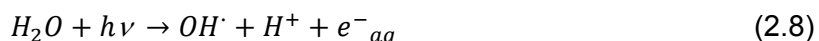
2.3.2 Técnicas fotoquímicas de oxidación

2.3.2.2 Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

La radiación UVV se usa con frecuencia en el proceso de fotodegradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido de humedad, para el tratamiento de agua ultra pura y compuestos difíciles de oxidar. Este proceso aprovecha la radiación de longitud de onda menor a 190 nm y usa lámparas de excímeros de Xe ($\lambda = 172$ nm). La excitación con estas longitudes de onda conlleva a la degradación de la materia orgánica en fases condensadas y gaseosas [70]. Tienen lugar las siguientes reacciones:



A su vez se producen electrones acuosos, pero con bajo rendimiento cuántico [70]:



$$\theta_{185\text{ nm}} = 0.04$$

A partir de los radicales primarios se generan rápidamente $HO_2^\cdot$ y $O_2^{\cdot-}$:

Los oxidantes reductores y oxidantes llevan a cabo de manera simultánea reacciones de reducción y oxidación.

Ventajas:

- o No requiere de reactivos químicos

Desventajas:

- o Requiere suministro de oxígeno
- o Uso de material de cuarzo
- o Suministro de cantidades elevadas de energía

2.3.2.3 UV/peróxido de hidrógeno

La ruptura de H_2O_2 por fotones irradiados alcanza $\theta_{OH\cdot} \rightarrow 185\text{ nm} = 0.98$, generando de esta manera dos radicales hidroxilo por cada molécula de H_2O_2 .



La fotólisis del H_2O_2 se realiza casi siempre empleando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión [71]. La longitud de onda que más favorece al proceso de fotólisis está entre 210- 240 nm. Si los contaminantes se fotolizan directamente, aumenta el proceso de fotodegradación oxidativa [72].

Ventajas:

- o Oxidante comercialmente accesible
- o Térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar

- o Carece de inconvenientes de transferencia de masa asociados a gases al ser soluble en agua
- o Operación simple
- o Inversión de capital mínima

Desventajas:

- o 50% de consumo energético se pierde en forma de calor por debajo de 185 nm [73].
- o Especies diferentes pueden absorber los fotones [74]
- o Altas concentraciones de agente oxidante
- o Método no efectivo en la degradación de alcanos fluorados y clorados [75, 76].

2.3.2.4 UV/Ozono

Es una tecnología comercialmente disponible, resulta ser un proceso muy efectivo en la descontaminación de aguas subterráneas y remediación de suelos. Consiste en la adición de luz al proceso de ozonización generando un aumento en la eficiencia de manera significativa. Los métodos fotoquímicos hacen mención a los procesos: UV/H₂O₂, UV/O₃ y UV/H₂O₂/O₃, que han demostrado su efectividad en la desinfección de aguas [77].

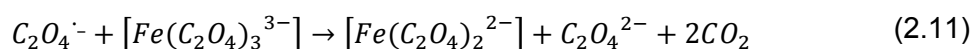
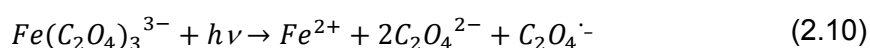
Sin embargo, en contraposición con los beneficios anteriores y desde el punto de vista operacional y de ingeniería, el ozono no es totalmente miscible con el agua, como el peróxido de hidrógeno, y su uso involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, existiendo entonces limitaciones de transferencia de masa [78]. Este proceso lleva a cabo operaciones de agitación, por lo cual se requiere difusores, mezcladores en

línea, venturis y torres de contacto. Este aspecto agrega altos costos de inversión.

2.3.2.5 Ferrioxalato y otros complejos de Fe

A partir del ácido oxálico se da lugar a la formación de complejos de Fe (III) los cuales absorben fotoquímicamente a longitudes de 254 nm hasta 442 nm. Este proceso aprovecha la fotólisis del trisoxalatoferrato (III) (FeO_x) en la medición de intensidades de luz [79].

Las principales reacciones del sistema UV/ $\text{FeO}_x/\text{H}_2\text{O}_2$ se describen sucesivamente a continuación:



Algunas ventajas que se han observado de la aplicación de las técnicas avanzadas de oxidación son, entre otras las siguientes:

- o Se utilizan bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro (II) inclusive en casos de altas concentraciones de materia orgánica [80].
- o El tiempo de reacción es relativamente corto (0.5 – 5 horas) en comparación con otros métodos de tratamiento como el tradicional uso de sulfato de aluminio (2-8 horas) [81].
- o Se produce una baja concentración de lodos, generalmente conformados por partículas sólidas de aceptable tamaño que no se separan fácilmente conformando un lodo denso. En los sistemas tradicionales, la formación

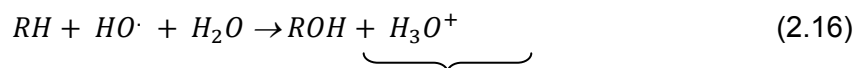
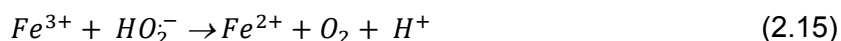
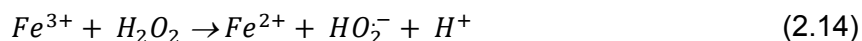
de lodos está en el orden del 30% del volumen total de líquidos tratados [1], en tanto que con la aplicación de las TAO's este volumen puede ser menor del 5% del total de líquidos tratados debido a la mineralización de los lodos sedimentados.

- o La aplicación de radiación ultravioleta mejora la velocidad de la reacción y el tiempo de contacto [81].

2.3.3 Proceso de Fenton

Este proceso se caracteriza por la generación de radicales $HO\cdot$ y $HO_2\cdot$, los mismos que intervienen sobre la materia orgánica produciendo su degradación. En el caso de las aguas residuales estudiadas, la materia orgánica experimenta una fuerte oxidación que conduce a la eliminación de olores desagradables, colores no adecuados para descargas de efluentes a cuerpos hídricos, bacterias y otros organismos peligrosos. Las reacciones observadas son casi totales, si se conducen en régimen estacionario [82].

El proceso de Fenton emplea una combinación de Fe^{2+} el cual es sometido a un mecanismo en el que intervienen componentes intermedios además del radical libre que es altamente reactivo, al interactuar en la descomposición catalítica del peróxido de hidrogeno [83].



La reacción (2.13) es muy rápida, casi espontánea. En cambio, la reacción (2.14) es muy lenta y tres veces más endotérmica que la (2.13) lo cual en muchas ocasiones es un problema a la hora de regenerar los iones Fe^{2+} .

La eficiencia del proceso depende principalmente de la concentración de reactivos (Fe^{2+} y H_2O_2) y del pH, el cual debe permanecer entre un rango de 3 ± 1 , ya que a valores superiores el hierro precipita [82].

Existen muchos compuestos orgánicos que pueden ser degradados por medio de las reacciones de Fenton. Como requisito para su oxidación se deben alterar sus condiciones de temperatura, pH o concentración del catalizador, dichas condiciones dependerán de la composición y toxicidad de cada efluente considerando prioritario el análisis de muestras antes, durante y después del proceso con el objeto de identificar intermediarios que son refractarios al tratamiento [83]. Es de anotar que no todos los compuestos químicos pueden ser oxidados por las reacciones de Fenton, por lo que la aplicabilidad estaría limitada al conocimiento de la naturaleza del efluente y su composición química. La Tabla 2.4 presenta la lista de familias de compuestos orgánicos que sí pueden ser oxidados con las reacciones de Fenton y por tanto favorecer la aplicabilidad de las técnicas estudiadas [82].

Tabla 2.4. Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante las reacciones de Fenton.

	Cadena abierta:	Mono-sustituido:	Poli-sustituido:
Ácidos	Fórmico	Láctico	Glucónico
	Propiónico	Málico	Tartárico
Alcoholes	Cadena abierta:		Poliolles:
	Metanol	Cíclicos:	Etilenglicol
	Etanol	Fenil metanol	Glicerol
	Isopropanol	(Bencílico)	Propilendiol
	Tert- Butanol		
Aldehídos	Cadena abierta:		Sustituidos:
	Formaldehído	Cíclicos:	Tricloro
	Acetaldehído	Benzaldehído	Acetaldehído
	Isobutiraldehído		
	Glioxal		

Aromáticos	Monocíclicos:		Sustituidos:
	Benceno	Policíclicos:	Clorobenceno
	Fenol	Tolueno	Clorofenoles
	Hidroquinona	Xileno	Trinitrotolueno para-Nitrofenol
Aminas	Cadena abierta:		Derivados:
	Di etil amina		Ácido etilen
	Dimetil-formamida	Cíclicos:	dinitrilo tetracético
	n-Propilamina	Anilina	Explosivos (RDX o Aciclonita)
Otros	Propilendiamina		
	Éteres:	Cetonas:	Varios:
	Tetrahi-drofura-nos	Metil-etil cetona Dihidro- xiacetona	Antra-quinona Pigmentos (mono y diazo).

Al completarse los estudios que hacen viable el proceso de Fenton, el método de oxidación química se lleva a cabo utilizando un esquema de tratamiento por lotes. Para una mayor efectividad y a temperaturas mayores el reactor puede operar a presión atmosférica o presurizado. A altas temperaturas, el calor de oxidación permite alcanzar una mayor velocidad de reacción y disminuir el tiempo necesario para lograr un rendimiento óptimo de degradación [84].

Para garantizar una menor inversión, la estrategia elegida deberá verificar inicialmente la matriz del efluente, la concentración y composición inicial de la mezcla orgánica y el caudal de generación, ya que el uso de pequeños volúmenes y los requisitos de carga de efluente por cada lote, permite maximizar la duración de consumo del catalizador de hierro y del peróxido de hidrogeno.

2.3.4 Fotodegradación homogénea

El proceso implica el uso de radiación UV en la formación de radicales hidroxilo colaborando en la fotooxidación de la materia orgánica. Como oxidantes se usa H_2O_2 , O_3 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, objeto de este estudio.

2.3.4.1. Proceso de foto-Fenton

Como ya se mencionó, los reactivos de Fenton surgen de una combinación entre Fe^{+2} y H_2O_2 . Para la preparación del reactivo de Fe^{+2} se utiliza $\text{FeSO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ en estado sólido disuelto en una porción de agua destilada (31.6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua destilada) [85].

Las reacciones de foto-Fenton demuestran una gran dependencia del pH de las soluciones a ser tratadas y se ha mostrado que el rango óptimo de operación es de 2 a 4 [86]. En este intervalo de pH la especie predominante en la disolución acuosa es $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ la cual absorbe radiación por debajo de 600 nm [87]. Se trata de una reacción redox interna inducida por la luz que produce $\text{Fe}(\text{II})$ y radicales hidroxilo.

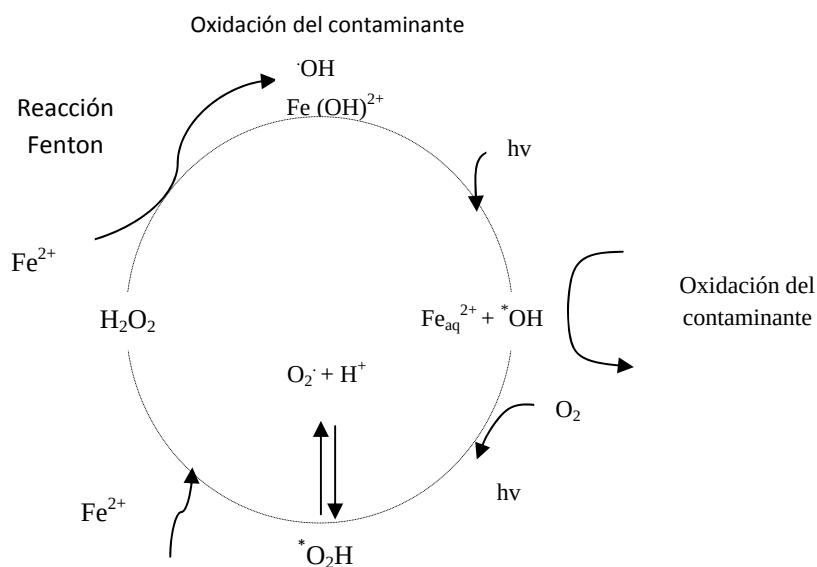


Figura 2.4. Modelo del sistema de foto-Fenton.

La radiación ultravioleta se caracteriza por longitudes de onda muy cercanas a las de la luz del sol, los parámetros más importantes de la radiación UV relacionados con la desinfección del agua residual y la oxidación de la materia orgánica en los experimentos conducidos fueron:

- **Longitud de onda:** 275 y 375 nm

- **Tiempo de exposición:** El tiempo requerido de exposición a la luz ultravioleta es inversamente proporcional a la intensidad de la luz que penetra el fluido, teniendo en cuenta la capacidad de absorción del fluido y la dispersión de la luz debido a la distancia [88].
- **Tipo de microorganismos:** Como cualquier otro desinfectante, el tiempo de exposición es vital para asegurar un buen desempeño ya que no es fácil determinar el tiempo de contacto puesto que éste depende del tipo de flujo y de las características del equipo, pero el periodo debería estar relacionado con la dosificación de radiación necesaria.
- **Calidad del fluido:** Conociendo las características, composición y condiciones de las aguas de desecho, los análisis realizados post-tratamiento son necesarios para determinar la concentración de materia orgánica disuelta en las mismas [89, 90].

2.4. Bibliografía

- [1]. Metcalf, E. (1990). Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. Tomo II, Editorial McGraw Hill.
- [2]. Alberto, R. R. J. (2000). Informe de Calidad del agua. Escuela Colombiana de Ingeniería.
- [3]. Yi Jiang, Christian Petrier, T. David Waite. (2006). Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency Original Research Article Ultrasonics Sonochemistry, Volume 13, Issue 5, Pages 415-422.
- [4]. Aurelio H. M., Rodríguez Antonio, Latón Pedro, Dorado Miriam, Villar Susana, Sanz Juana. (2006). Tratamientos Avanzados de aguas residuales industriales. Informe de Vigilancia tecnológica, Vigilancia Tecnológica Vol 2, Page 136.
- [5]. World Health Organization. (1996). Water Sanitation and Health: Simple sedimentation. http://www.who.int/water_sanitation_health/hygiene/emergencies/fs2_10.pdf
- [6]. World Health Organization. (1996). Water Sanitation and Health: Coagulation, flocculation and clarification. http://www.who.int/water_sanitation_health/hygiene/emergencies/fs2_13.pdf
- [7]. Gnirss, R., Peter-Fröhlich, A., & Schmidt, V. (1996). Municipal wastewater treatment in Berlin with deep tanks and flotation for secondary clarification. Water Science and Technology, 33(12), 199-210.
- [8]. H. Ghoualem, A. Khouider. (2008). Evaluation and biologic treatment of an urban effluent. Desalination, Vol. 222, Issues 1–3, 302–306.
- [9]. Víctor Matamoros, Victoria Salvadó. (2013). Evaluation of a

- coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain. *Journal of Environmental Management*, Vol. 117, 15 March 2013, 96-102.
- [10]. Warren, V., & Hammer, J. (2008). *Water supply and pollution control*. Prentice Hall, 8th edition.
 - [11]. V.K. Gupta, I. Ali. (2013). *Wastewater Treatment by Biological Methods*. *Environmental Water*, Vol 2013, 179-204.
 - [12]. Torres F. (2009). Informe técnico, “Estudio de tratabilidad de las aguas residuales industriales de la granja porcina de Molinos Champions S.A.” Guayaquil, Ecuador.
 - [13]. Kaluža, L., Šuštaršič, M., Rutar, V., & Zupančič, G. D. (2014). The re-use of Waste-Activated Sludge as part of a “zero-sludge” strategy for wastewater treatments in the pulp and paper industry. *Bioresource technology*, 151, 137-143.
 - [14]. An example of design of activated sludge plants with denitrification. (2013). *Proceedings of the Conference on Nitrogen As a Water Pollutant*. Pages 661-672 Bent Tholander
 - [15]. Arun Mittal. (2011). *Biological Wastewater Treatment*. *Water Today*.
 - [16]. F. El Sharkawi, O. El Sebaie, A. Hossam, G. Abdel Kerim. Evaluation of Daqahla wastewater treatment plant, aerated lagoon and ponds system *Water Science and Technology*, Vol 32 (11), 111-119.
 - [17]. Ari Kauppinen, Kati Martikainen, Ville Matikka, Anna-Maria Veijalainen, Tarja Pitkänen, Helvi Heinonen-Tanski, Ilkka T. Miettinen. (2014). Sand filters for removal of microbes and nutrients from wastewater during a one-year pilot study in a cold temperate climate. *Journal of Environmental Management*, Vol 133, 206-213.
 - [18]. Mustafa Evren Ersahin, Hale Ozgun, Yu Tao, Jules B. Van Lier. (2014).

Applicability of dynamic membrane technology in anaerobic membrane bioreactors. *Water Research*, Vol 48,, 420-429.

- [19]. Hale Ozgun, Recep Kaan Dereli, Mustafa Evren Ersahin, Cumali Kinaci, Henri Spanjers, Jules B. van Lier. (2013). A review of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment: Integration options, limitations and expectations *Separation and Purification Technology*.
- [20]. Lina Marcela Parra Rodriguez (2006). Tesis Doctoral "Operación de un filtro anaerobio de flujo ascendente hasta alcanzar el estado estable.", Universidad Nacional de Colombia.
- [21]. Wei Han, Qinyan Yue, Suqing Wu, Yaqin Zhao, Baoyu Gao, Qian Li, Yan Wang. (2013). Application and advantages of novel clay ceramic particles (CCPs) in an up-flow anaerobic bio-filter (UAF) for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, Vol 137, 71-78.
- [22]. Lorenzo Bertin, Silvia Lampis, Daniela Todaro, Alberto Scoma, Giovanni Vallini, Leonardo Marchetti, Mauro Majone, Fabio Fava. (2010). Anaerobic acidogenic digestion of olive mill wastewaters in biofilm reactors packed with ceramic filters or granular activated carbon Original Research Article. *Water Research*. Vol 44, 4537-4549
- [23]. Aktaş, Ö. & Çeçen, F. (2007). Bioregeneration of activated carbon: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59(4), 257-272. TAMBOSI J. L. Preoxidation and coagulation of paper and pulp wastewater by Fenton-like Process. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. 2005.
- [24]. Rajinikanth Rajagopal, Michel Torrijos, Pradeep Kumar, Indu Mehrotra. (2013). Substrate removal kinetics in high-rate upflow anaerobic filters packed with low-density polyethylene media treating high-strength agro-food wastewaters. *Journal of Environmental Management*, Vol 116, 101-106.

- [25]. Ioannis D. Manariotis, Sotirios G. Grigoropoulos. (2008). Restart of anaerobic filters treating low-strength wastewater Original Research Article. *Bioresource Technology*, Vol 99(9), 3579-3589.
- [26]. Sandeep Bodkhe. (2008). Development of an improved anaerobic filter for municipal wastewater treatment *Bioresource Technology*, Vol 99 (1), 222-226.
- [27]. Zhiyi Deng, Chaohai Wei, Xiufeng Zhou. (2008). Start-up and Performance of a Novel Reactor—Jet Biogas Inter-loop Anaerobic Fluidized Bed Original Research Article *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Volume 16, 143-150.
- [28]. Majid Montazer, Somaye Morshedi. (2014). Photo bleaching of wool using nano TiO_2 under daylight irradiation Original Research Article *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 20, 83-90.
- [29]. Niklas Hayek. Degradation of pesticides in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Solar Wastewater Detoxification*. Editorial VDM.
- [30]. Ioannou, L. A., & Fatta-Kassinos, D. (2013). Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistant fractions of winery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 703-712.
- [31]. Miralles-Cuevas, S., Audino, F., Oller, I., Sánchez-Moreno, R., Sánchez Pérez, J. A., & Malato, S. (2013). Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe (III)-EDDS complex and ozonation). *Separation and Purification Technology*, V 122, 515-522.
- [32]. Lisbet Mailin López González, Han Vervaeren, Ileana Pereda Reyes, Ann Dumoulin, Osvaldo Romero Romero, Jo Dewulf. (2013). Thermo-chemical pre-treatment to solubilize and improve anaerobic biodegradability of press mud. *Bioresource Technology*, Vol 131, 250-257.

- [33]. Masahiro Tokumura, Rina Nakajima, Hussein Tawfeek Znad, Yoshinori Kawase. (2008). Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas–liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction. *Chemosphere*, Vol 73, 768-775.
- [34]. H.G. Alt, Christine E. Denner. (2009). Catalytic thermal and photo-induced CH and CC activation reactions of alkanes with ansa amido functionalized half-sandwich complexes and methylalumoxane Original Research Article. *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol 694, 3270-3275.
- [35]. E. De Torres-Socías, I. Fernández-Calderero, I. Oller, M.J. Trinidad-Lozano, F.J. Yuste, S. Malato. (2013). Cork boiling wastewater treatment at pilot plant scale: Comparison of solar photo-Fenton and ozone (O_3 , O_3/H_2O_2). Toxicity and biodegradability assessment. *Chemical Engineering Journal*, Vol 234, 232-239.
- [36]. Akin Karci. (2013). Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. Review Article. *Chemosphere*, 13, 1435.
- [37]. Mohajerani, M., Mehrvar, M., & Ein-Mozaffari, F. (2009). An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. *Int J Eng*, 3(2), 120-46.
- [38]. Yun Whan Kang, Kyung-Yub Hwang. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, Vol. 34. N° 10, 2786-2790.
- [39]. Burbano, A. A., Dionysiou, D. D., Suidan, M. T., & Richardson, T. L. (2005). Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Research*, 39(1), 107-118.
- [40]. Hussein, F. H., & Abass, T. A. (2010). Photocatalytic treatment of textile industrial wastewater. *International Journal of Chemical Sciences*, 8(3),

1353-1364.

- [41]. López Cisneros, R., Gutarra Espinoza, A., & Litter, M. I. (2002). Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*, 48(4), 393-399.
- [42]. Kang, S. F., Liao, C. H., & Chen, M. C. (2002). Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, 46(6), 923-928.
- [43]. Zongping Wang, Miaomiao Xue, Kai Huang, Zizheng Liu. (2011). Textile Dyeing Wastewater Treatment. *Advances in Treating Textile Effluent*, 91-116.
- [44]. Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A., & Gimouhopoulos, K. (2002). Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 52(2), 69-78.
- [45]. Goi, A., & Trapido, M. (2002). Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere*, 46(6), 913-922.
- [46]. Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., & Guan, C. T. (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review. *Global Nest Int J*, 6(3), 222-30.
- [47]. Chamarro, E., Marco, A., & Esplugas, S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35(4), 1047-1051.
- [48]. Saggioro, E. M., Oliveira, A. S., Pavesi, T., Maia, C. G., Ferreira, L. F. V., & Moreira, J. C. (2011). Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes. *Molecules*, 16(12), 10370-10386.
- [49]. Vermilyea, A. W., & Voelker, B. M. (2009). Photo-Fenton reaction at near neutral pH. *Environmental Science & Technology*, 43(18), 6927-

6933.

- [50]. Mortazavi, S. B., Sabzali, A., & Rezaee, A. (2005). Sequence-Fenton reaction for decreasing phenol formation during benzene chemical conversion in aqueous solutions. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2(2), 62-71.
- [51]. Emmanuelle de Paiva Telemaco. (2008). *Degradación Fotoquímica de Efluentes Industriales Contendo Polipropileno e Isoniazida*, Tesis de Doctorado. Natal/ RN.
- [52]. Herrmann, J.M. (2005). Destrucción de contaminantes orgánicos por Fotocatálisis Heterogénea en: *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. *Solar Safe Water*, 147-164.
- [53]. Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J. A., Domènech, X., & Peral, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(1), 63-74.
- [54]. Lee, E., Lee, H., Kim, Y. K., Sohn, K., & Lee, K. (2011). Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater. *International Journal of Environment Science and Technology*, 8(2), 381-388.
- [55]. Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3), 501-551.
- [56]. Garriga i Cabo, C. (2007). *Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatálisis heterogénea*. Tesis Doctoral, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, España.

- [57]. <http://www.h2o2.com/products-and-services/us-peroxide-technologies.aspx?pid=112&name=Hydrogen-Peroxide>.
- [58]. Venkatesan, P., Santhanalakshmi, J. Kinetics of oxidation of l-leucine by mono- and bimetallic gold and silver nanoparticles in hydrogen peroxide solution, *Chinese Journal of Catalysis* 33, , 2012, 1306-1311.
- [59]. Lotito, A. M., Fratino, U., Bergna, G., & Di Iaconi, C. (2012). Integrated biological and ozone treatment of printing textile wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 195, 261-269.
- [60]. Liu, P., Zhang, H., Feng, Y., Yang, F., & Zhang, J. (2014). Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 240, 211-220.
- [61]. Gulyas, H., Von Bismarck, R., & Hemmerling, L. (1995). Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, 32(7), 127-134.
- [62]. Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L., & Ghrabi, A. (2007). Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1), 316-324.
- [63]. Ghosh, P., Samanta, A. N., & Ray, S. (2011). Reduction of CO Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*, 266(1), 213-217.
- [64]. Ouafa Tahiri Alaoui, Alexandre Herissan, Chon Le Quoc, Mohamed el Mehdi Zekri, Sébastien Sorgues, Hynd Remita, Christophe Colbeau-Justin. (2012). Elaboration, charge-carrier lifetimes and activity of Pd-TiO₂ photocatalysts obtained by gamma radiolysis Original Research Article *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol 242, 34-43.
- [65]. Jayashree Biswal, Jhimli Paul, D.B. Naik, S.K. Sarkar, S. Sabharwal.

- (2013). Radiolytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous solutions: Pulse and steady state radiolysis study Original Research Article Radiation Physics and Chemistry, Vol 85, 161-166.
- [66]. Bo Jiang, Jingtang Zheng, Shi Qiu, Mingbo Wu, Qinhui Zhang, Zifeng Yan, Qingzhong Xue. (2014). Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation Review Article Chemical Engineering Journal, Vol 236, 348-368.
- [67]. Martynas Tichonovas, Edvinas Krugly, Viktoras Racys, Rainer Hippler, Violeta Kauneliene, Inga Stasiulaitiene, Dainius Martuzevicius. (2013). Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment Original Research Article Chemical Engineering Journal, Vol 229, 9-19.
- [68]. Hülya Erkonak, Onur Ö. Söğüt, Mesut Akgün. (2008). Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation Original Research Article. The Journal of Supercritical Fluids, Vol 46, 142-148.
- [69]. Motonobu Goto, Takatsugu Nada, Akane Ogata, Akio Kodama, Tsutomu Hirose. (1988). Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses. The Journal of Supercritical Fluids, Vol 13, 277-282.
- [70]. Jian-xiong Kang, Lu Lu, Wei Zhan, Bo Li, Dao-sheng Li, Yong-zheng Ren, Dong-qi Liu. (2011). Photocatalytic pretreatment of oily wastewater from the restaurant by a vacuum ultraviolet TiO₂ system. Journal of Hazardous Materials, Vol 186, 849-854
- [71]. Arany, E., Láng, J., Somogyvári, D., Láng, O., Alapi, T., Ilisz, I., ... & Hernádi, K. (2014). Vacuum ultraviolet photolysis of diclofenac and the effects of its treated aqueous solutions on the proliferation and migratory responses of *Tetrahymena pyriformis*. Science of the Total Environment, 468, 996-1006.
- [72]. Fung, P. C., Huang, Q., Tsui, S. M., & Poon, C. S. (1999). Treatability

study of organic and colour removal in desizing/dyeing wastewater by UV/US system combined with hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, 40(1), 153-160.

- [73]. Beltrán, F. J., Gonzalez, M., & Gonzalez, J. F. (1997). Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research*, 31(10), 2405-2414.
- [74]. Fernando L. Rosario-Ortiz, Eric C. Wert, Shane A. Snyder. (2010). Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Research*, Vol 44, 1440-1448
- [75]. Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., Frades, J., Alvarez, P., & Gimeno, O. (1999). Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Research*, 33(3), 723-732.
- [76]. Zhou, C., Gao, N., Deng, Y., Chu, W., Rong, W., & Zhou, S. (2012). Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) degradation of mixed N-nitrosamines in water. *Journal of Hazardous Materials*, 231, 43-48.
- [77]. Gehr, R., Wagner, M., Veerasubramanian, P., & Payment, P. (2003). Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Research*, 37(19), 4573-4586.
- [78]. Amat, A. M., Arques, A., Miranda, M. A., & Lopez, F. (2005). Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry. *Chemosphere*, 60(8), 1111-1117.
- [79]. Liu, B., Gao, B., Xu, X., Hong, W., Yue, Q., Wang, Y., & Su, Y. (2011). The combined use of magnetic field and iron-based complex in advanced treatment of pulp and paper wastewater. *Chemical*

Engineering Journal, 178, 232-238.

- [80]. Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., ... & Liu, Z. F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment*, 424, 1-10.
- [81]. Liu, B., Gao, B., Xu, X., Hong, W., Su, Y., & Yue, Q. (2011). Treatment of pulp and paper wastewater by using the mimic enzyme prepared from iron-based biomimetic compound. *Desalination*, 278(1), 36-41.
- [82]. Velásquez, Juan Felipe y Jorge Armando. (2008). Evaluación del Tratamiento Fotocatalítico de Aguas Residuales Industriales Empleando Energía Solar. Universidad Nacional de Colombia, Dyna, Vol. 75(155), 145-153
- [83]. Martínez, E. C., & López, G. D. (2001). Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. *INGENIERIA QUIMICA-MADRID*-, 33(375), 149-160.
- [84]. Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, 3, 26.
- [85]. Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., & Chaudhuri, B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 57-71.
- [86]. Bigda, R. J. (1995). Consider fenton chemistry for waste-water treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91(12), 62-66.
- [87]. Neppolian, B., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2001). Kinetics of photocatalytic degradation of reactive yellow 17 dye in aqueous solution using UV irradiation. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 36(2), 203-213.
- [88]. Meriç, S., Kaptan, D., & Ölmez, T. (2004). Color and COD removal from

wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*, 54(3), 435-441.

- [89] I. Akmehmet Balcioglu, I. Arslan. 1998). Application of photocatalytic oxidation treatment to pretreated and raw effluents from the Kraft bleaching process and textile industry. *Environmental Pollution*. Vol 103, 261-268.
- [90] Kang, S. F., Liao, C. H., & Po, S. T. (2000). Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere*, 41(8), 1287-1294.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS GENERALES DE LA TESIS DOCTORAL



3. Objetivos generales de la tesis doctoral

En el primer capítulo de la presente Tesis Doctoral se ha mostrado la problemática de la contaminación hídrica en Ecuador debido al nulo o escaso tratamiento de las aguas residuales industriales. Por su parte, en el segundo capítulo se han desarrollado los diferentes procesos conocidos para el tratamiento de estas aguas residuales. Teniendo en cuenta estos antecedentes el principal objetivo de este trabajo de investigación ha sido:

“Desarrollar y optimizar procesos económicos y eficientes para el tratamiento de las aguas residuales de cinco industrias específicas y representativas de los procesos industriales en Ecuador

- **Agropecuaria** (*Capítulo 5*)
- **Alimenticia** (*Capítulo 6*)
- **Gráfica** (*Capítulo 7*)
- **Textil** (*Capítulo 8*)
- **Hidrocarburífera** (*Capítulo 9*)”

Para abordar este objetivo se ha optado por utilizar el tratamiento avanzado de oxidación más versátil, económico y eficiente como es el de Fenton y foto-Fenton. Uno de los principales problemas que presentan las reacciones de Fenton es la determinación de la dosis adecuada de Fe(II) y peróxido de hidrógeno para que el proceso sea eficiente. El Fe(II) tiene una gran facilidad para formar complejos con ciertas sustancias inhibiendo su capacidad fotocatalítica, como ocurre en aguas con presencia de cloruros. Por su parte el H₂O₂ puede ser consumido en reacciones no deseadas durante el proceso [1]. Con el propósito de evitar estos inconvenientes durante el tratamiento se han realizado estudios para establecer los criterios de dosificación de reactivos y pretratamientos necesarios. De esta forma el

objetivo principal de estos estudios es reducir costes de operación, evitar el uso de reactivos en exceso que inhiban las reacciones de Fenton, además de mejorar la eficiencia de descontaminación de aguas residuales y la cinética de las reacciones.

La eficiencia de esta técnica puede ser limitada en función del residuo estudiado por lo que en este trabajo de investigación se estudió la combinación de las reacciones de Fenton y foto-Fenton con biofiltros.

De esta forma, teniendo en cuenta las características de cada una de las aguas residuales de las industrias indicadas anteriormente a continuación se indican los objetivos específicos que se han abordado.

3.1. Industria agropecuaria

Investigar las alternativas de post-tratamiento de aguas residuales industriales de instalaciones agropecuarias previamente tratadas con métodos convencionales, que contribuyan a mejorar su calidad previa a su descarga final, principalmente en lo referido a la desinfección.

Este objetivo se ha desarrollado en el Capítulo 5 de la presente Tesis Doctoral. En esta sección, se ha realizado una revisión bibliográfica de los estudios desarrollados en los últimos años sobre industrias agropecuarias, específicamente sobre granjas porcinas y se han detallado los procesos desarrollados en una granja porcina típica y las sustancias que pueden estar presentes sus aguas residuales. Se ha realizado una caracterización del efluente tomando en cuenta los parámetros físicos, químicos y microbiológicos que determinan el grado de contaminación de este tipo de efluente. Teniendo en cuenta los valores de DBO, DQO y toxicidad entre otros del agua de salida del sistema convencional se ha optimizado un tratamiento efectivo y económico para poder verter esta agua residuales.

3.2. Industria de alimentos

Aplicar procesos avanzados de oxidación a tres diferentes efluentes de una industria que procesa alimentos. El principal objetivo en este sentido es reducir la concentración de materia orgánica para que los filtros biológicos puedan ser aplicados eficientemente.

En el Capítulo 6, se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica de los tratamientos avanzados de oxidación aplicado a aguas residuales generadas en industrias alimenticias. Así mismo, se ha realizado la caracterización de los efluentes industriales provenientes de distintas producciones de alimentos, con el fin de establecer el rango de los parámetros físicos y químicos característicos en este tipo de efluentes. Se han realizado pruebas experimentales que permitan determinar el efecto que tienen las reacciones de Fenton y foto-Fenton, y los filtros biológicos en la degradación de materia orgánica, verificando la producción de lodos y comprobando las afirmaciones teóricas que establecen que para efluentes provenientes de este tipo de industrias, los tratamientos biológicos son más eficientes [2]. En este capítulo se ha estudiado la eficiencia de diferentes sustratos en los biofiltros, estableciendo las ventajas y desventajas de los distintos lechos de filtros como la palmera canaria (*Phoenix canariensis*) y la balsa (*Ochroma pyramidale*).

3.3. Industria gráfica

Reducir la DQO y eliminar la toxicidad y el color de los efluentes de las industrias gráficas por medio de la aplicación de técnicas avanzadas de oxidación para que la combinación con filtros biológicos sea un procedimiento efectivo y aplicable.

En la introducción del Capítulo 7, se ha desarrollado un resumen de las operaciones unitarias comúnmente utilizadas en las industrias gráficas del Ecuador y de las sustancias más utilizadas en estos procesos productivos poniendo de manifiesto sus ventajas e inconvenientes. Como en los capítulos anteriores, después de la caracterización del efluente de distintas industrias

gráficas y se ha presentado los resultados experimentales de descontaminación de las aguas residuales generadas por medio de reacciones de Fenton y foto-Fenton [3]. En el tratamiento de este residuo el objetivo principal ha sido utilizar las técnicas avanzadas de oxidación para incrementar el índice de biodegradabilidad de los residuos que permitan la aplicación posterior de métodos biológicos.

3.4. Industria textil

Aplicar técnicas avanzadas de oxidación y filtros biológicos como una alternativa en el tratamiento de efluentes provenientes de las industrias textiles para hacer posible su reutilización en actividades de riego u otros usos en la misma industria.

En la primera parte del Capítulo 8, han descrito las operaciones unitarias que se desarrollan en una industria textil y los productos químicos utilizados que tienen carácter tóxico y requieren técnicas de decoloración [4]. A continuación, se ha realizado la caracterización del efluente de distintas industrias textiles para proceder con el estudio experimental de las condiciones de operación y dosificación de reactivos para la aplicación del proceso de Fenton.

3.5. Industria hidrocarburífera

Determinar las condiciones óptimas de los procesos avanzados de oxidación para la destoxificación de aguas contaminadas con hidrocarburos.

El Capítulo 9 se ha presentado un estudio de la calidad de aguas freáticas de una estación de servicio que incluye entre sus maniobras de operación el almacenamiento y distribución de combustibles. Estas aguas pueden resultar contaminadas por infiltraciones de masas de aguas que resultan del lavado de pisos contaminados con hidrocarburos o derrames y fugas de combustibles, por lo que adicionalmente a los parámetros

comúnmente determinados, se han analizado los siguientes parámetros: Benceno, Tolueno y Xileno (BTXs), Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPHs), Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs), Residuo Orgánico de Diesel (DRO), Residuo Orgánico de Gasolina (GRO), que permiten una mejor caracterización del agua residual contaminada con diesel y gasolina. Para llevar a cabo los estudios en el laboratorio se ha realizado una síntesis de estas mezclas representativa de las reales.

Es de destacar el hecho de que en todos los estudios realizados en esta Tesis se han empleado aguas residuales reales procedentes de distintas empresas ubicadas en Guayaquil, Ecuador. Con el objetivo de que todos los estudios realizados fuesen aplicables en las empresas indicadas se ha realizado un balance económico y un diseño del sistema de tratamiento teniendo en cuenta las circunstancias particulares (tipos y caudales producidos, superficie disponible, tratamientos disponibles, etc.) de cada una de las empresas.

3.6. Bibliografía

- [1]. Kang, Y. W., & Hwang, K. Y. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34(10), 2786-2790.
- [2]. Justino, C. I., Duarte, K., Loureiro, F., Pereira, R., Antunes, S. C., Marques, S. M., & Freitas, A. C. (2009). Toxicity and organic content characterization of olive oil mill wastewater undergoing a sequential treatment with fungi and photo-Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2), 1560-1572.
- [3]. Ma, X. J., & Xia, H. L. (2009). Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 386-390.
- [4]. Kang, S. F., Liao, C. H., & Po, S. T. (2000). Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere*, 41(8), 1287-1294.
- [5]. Moraes, J. E. F., Quina, F. H., Nascimento, C. A. O., Silva, D. N., & Chiavone-Filho, O. (2004). Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 1183-1187.

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS ANALÍTICAS Y EXPERIMENTALES



4. Técnicas analíticas y experimentales

4.1. Técnicas analíticas

Los métodos analíticos para medir la clase y concentración de los contaminantes del agua residual investigada son los que se indican en la Tabla 4.1. Las técnicas utilizadas fueron aplicadas mediante verificación previa con materiales certificados de acuerdo a lo establecido en la Norma ISO 17025.

Tabla 4.1. Técnicas analíticas para medición de los parámetros de calidad de los efluentes.

Parámetro	Método de Análisis	Técnica Analítica
pH	SM 4500H+B	Electrométrico
DQO	EPA 410.4	Reflujo cerrado colorimétrico
DBO ₅	SM 5210 B	Incubación 20°C, 5 días
Color	SM 2120 B	Espectrofotométrico
Coliformes fecales	SM 9223 A	Contaje en placa Incubación a 45°C
Fenoles	EPA 420.1	Espectrofotométrico
COT	SM 5310 B	Combustión-Infrarrojo
IR	ASTM D2124	Espectro Infrarrojo
Toxicidad	UNE-EN ISO 11348-3	Luminiscencia por <i>B. Vibrio fischeri</i>
Cromatografía Iónica	SM 9056 A	Aniones orgánicos
Corrosión en lodos	ASTM G31-03	Pérdida de Peso
Sólidos Sedimentables	EPA 160.5	Conos IMHOFF
HAPs	SM 6440 B	Cromatografía de gases -FID
HTPs	EPA 418.1	Espectrofotométrico
GRO y DRO	TEXAS 1005	Cromatografía de gases -FID
BTEXs	SM 6220 B	Cromatografía de gases -FID

4.1.1. Reactivos y materiales empleados

4.1.1.1. 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 CO₂, CO, e hidrocarburos, o en su defecto, oxígeno ultrapuro de grado 5.0. Además, con el objetivo de eliminar de las muestras los sólidos en suspensión que podrían afectar el funcionamiento del equipo, se requiere de filtros para uso en jeringa con una porosidad de 0,45 µm.

4.1.1.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Para cada análisis de DQO se utilizó un tubo de digestión HACH para DQO en el rango de 0-1500 ppm preparados de fábrica, o reactivos marca Merck solución A + B de igual concentración para preparación *in situ*.

4.1.1.3. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)

Para la determinación de los requerimientos de oxígeno para la biodegradación de la materia orgánica de las aguas residuales industriales se empleó:

- o Semilla inoculadora: polyseed
- o Solución de cloruro de calcio
- o Solución de sulfato de magnesio heptahidratado
- o Solución de cloruro férrico heptahidratado
- o Solución tampón de fosfato

- o Soluciones ácida y alcalina, 1 N, para neutralización de muestras básicas o ácidas.

4.1.1.4. Fenoles

- o Reactivo HACH Phenol 1 (4 aminoantipiridina)
- o Reactivo HACH Phenol 2 (Ferrocianuro de Potasio)
- o Dureza 1, Solución Amortiguadora pH 10.1 ± 0.1
- o Agua destilada

4.1.1.5. Coliformes fecales

- o Medio de cultivo m-FC de Millipore
- o Cajas de petri en poliestireno moldeado de Millipore, 47 mm de diámetro.
- o Membranas Millipore en esteres de celulosa, 0.45 μm de poro absoluto, 47 mm de diámetro

4.1.1.6. Color

- o Espectrofotómetro marca HACH modelo DR 2800 con rango de longitud 340 – 900 nm.
- o Blanco de agua destilada

4.1.1.7. Toxicidad

- o Medidor de Luminiscencia, Microtox, marca OPTOCOMP 1.
- o Incubadora a 15 °C.
- o Bacterias *Vibrio fischeri*

- o Solución de Cloruro de Sodio al 20%.

4.1.1.8. Espectroscopia Infrarroja

- o Espectrofotómetro, marca Nicolet iS10 FT-IR.
- o Prensa mecánica
- o Reactivo KBr

4.1.1.9. Otros reactivos

El peróxido de hidrogeno (30% P/V) empleado en el tratamiento avanzado de oxidación fue elaborado por la industria química de minerales básicos, Laboratorio y Distribuidora Domínguez S.A.

4.1.2. Fundamentos básicos de los principales métodos instrumentales de análisis empleados

El conocimiento de los principios básicos de funcionamiento de un equipo puede ayudar a interpretar los resultados, ofreciendo a la vez, un horizonte sobre posibles alternativas de investigación. Por ello se pone a consideración las técnicas analíticas utilizadas en el estudio.

4.1.2.1. Carbono Orgánico Total (COT)

El grado de mineralización de los compuestos en estudio se monitoriza con un analizador Shimadzu TOC-V_{CSN} [1] de acuerdo a la metodología estándar, con una solución conocida de ftalato potásico ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$) para el carbono total y soluciones conocidas de carbonato y bicarbonato de sodio (Na_2CO_3 , NaHCO_3) como estándares de calibración para carbono inorgánico.

Existen dos tipos de carbono presentes en el agua: carbono orgánico e inorgánico. El carbono orgánico (TOC) se enlaza con hidrógeno u oxígeno para

98

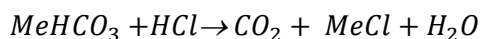
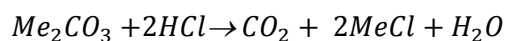
formar compuestos orgánicos. El carbono inorgánico (IC) es la base estructural de compuestos inorgánicos, tales como gas carbónico y los iones carbonato y bicarbonato. Conjuntamente las dos formas de carbono hacen referencia al carbono total (TC). Para el análisis de carbono orgánico total (COT), todo el carbono existente en la muestra es convertido en CO₂ y posteriormente arrastrado hasta un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR). El analizador de COT no diferencia entre el carbono de diferentes compuestos químicos, pero sí lo hace entre orgánico e inorgánico. Un horno catalítico a 680°C nos asegura una combustión total catalizada del carbono orgánico en la muestra, mientras que el carbono inorgánico es volatilizado por acidificación de la solución. El COT, se expresa en mg/l, mediante la relación expresada como $COT = TC - IC$.

Principios del análisis de Carbono Total (TC)

La muestra es introducida en el tubo de combustión, el cual es llenado con un catalizador de oxidación (dióxido de cobalto y platino) y calentado hasta 680°C. La muestra es quemada en el tubo de combustión y en consecuencia los componentes de TC contenidos en la muestra son convertidos a dióxido de carbono. El gas de arrastre, fluye a una velocidad de 150 ml/min hacia el tubo de combustión, arrastra los productos de combustión desde el tubo de combustión hacia un deshumidificador electrónico, donde el gas se enfría y deshidrata. El gas también se lleva consigo los productos de combustión a través de un depurador de halógenos el cual remueve cloruros y otros halógenos. Finalmente el gas entrega los productos de combustión al NDIR, donde el dióxido de carbono es detectado.

Principios del análisis de Carbono Inorgánico (IC)

El carbono inorgánico (IC) medido en el análisis de TOC consiste en el carbono contenido en carbonatos y dióxido de carbono disuelto en agua. Con la agregación de una pequeña cantidad de ácido clorhídrico la muestra es acidificada hasta alcanzar un pH menor a 3, todos los carbonatos son convertidos a dióxido de carbono mediante la siguiente reacción:



El dióxido de carbono se volatiliza, mientras que el remanente disuelto en la muestra es removido por burbujeo (aspersión) de aire o gas nitrogenado, el cual no contiene dióxido de carbono.

Existen dos métodos para la determinación de IC usando el TOC-V, estos son:

- o Análisis a inyección
- o Análisis opcional empleando un reactor IC

En ambos métodos, el IC medido corresponde al carbón que se deriva de carbonatos, bicarbonatos y dióxido de carbono disuelto.

Análisis usando el reactor IC (Instrumento tipo H)

El sistema esparce la solución acidificada con el gas de arrastre. La muestra se inyecta en el contenedor en el que tendrá lugar la reacción de la solución, posteriormente el IC en la muestra se ha de convertir en dióxido de carbono, el cual se volatiliza en el proceso de aspersión, este compuesto es detectado por el analizador infrarrojo no dispersivo (NDIR).

Análisis a inyección (Instrumento tipo N)

La muestra es acidificada hasta un pH 3 o menor en el proceso de inyección, usando ácido clorhídrico. La muestra es esparcida con el gas de arrastre y el IC contenido en la muestra es convertido a dióxido de carbono y detectado por el analizador infrarrojo no dispersivo.



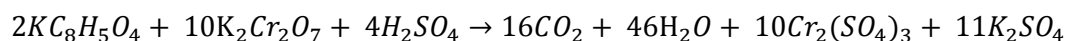
Figura 4.1. Analizador Shimadzu TOC-V _{CSN}.

El análisis de Carbono Total fue llevado a cabo en muestra tomadas de la reacción de degradación en tiempos determinados, Las muestras fueron succionadas directamente del reactor por el equipo. El volumen de inyección empleado fue de 100 μL por muestra, mientras que para calcular el área de los picos, el tiempo de integración usado iba desde los 2 hasta los 4 minutos. El análisis de Carbono Inorgánico requería un volumen de inyección de 270 μL con tiempos de integración que iban desde el minuto y medio hasta los 3 minutos.

4.1.2.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno se considera como la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de la materia orgánica para transformarse en productos finales inorgánicos.

El análisis se realiza por espectrofotometría mediante el método de reflujo cerrado [2], utilizando viales de DQO (HACH) del rango de 0-1500 ppm o reactivos como el HgSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 (85%). Durante un periodo de 2 horas la muestra se digiere (Termorreactor HACH 45600) a una temperatura de 150°C, junto al oxidante (Cr(VI) del dicromato) en exceso el cual oxida la materia orgánica y se reduce a Cr (III). La principal reacción se ilustra con el ftalato ácido de potasio usado como ejemplo:



La cantidad de dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) reducida es detectada por el espectrofotómetro GENESYS™ 20 a 620 nm y proporciona el valor de DQO expresado en mg O_2/l .



Figura 4.2. Termorreactor HACH 45600.

4.1.2.3. Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5)

La DBO_5 representa la contaminación orgánica carbonada biodegradable del agua. Es una prueba empleada para determinar los requerimientos de oxígeno en el proceso de biodegradación de la materia orgánica en aguas municipales, domésticas y residuales. La cantidad de oxígeno expresada en mg/l se consume en condiciones de ensayo (incubación a $20^\circ C \pm 3^\circ C$ y en la oscuridad) durante un tiempo específico, para asegurar la oxidación, por vía biológica, de las materias orgánicas biodegradables disueltas en el agua.

El procedimiento que se siguió es el método estandarizado 5210B [2]. Para lo cual se utiliza una incubadora AMBI HI-LO EI/16-00) a $20^\circ C \pm 1^\circ C$ durante 5 días. El oxígeno disuelto es medido al inicio y al final del período de incubación mediante un medidor de oxígeno disuelto YSI/52 CE EI/113-00. Debido a que el OD se determina inmediatamente después de la dilución, toda

la captación de oxígeno, incluso los primeros 15 minutos se incluye en la lectura de DBO₅.



Figura 4.3. Medidor de oxígeno disuelto.

4.1.2.4. Fenoles

Son hidroxí-derivados del benceno. Sus núcleos condensados pueden aparecer en las aguas residuales domésticas e industriales, en las aguas naturales y en los suministros de agua potable. La cloración de tales aguas puede producir clorofenoles olorosos y que producen mal sabor. El procedimiento analítico empleado se vale del método espectrofotométrico (EPA 420.1) [3].

El método consiste en adicionar a 100 ml de muestra 2 ml de buffer de dureza (HACH) con la finalidad de regular el pH y estandarizarlo a 10 ± 0.2 . se adiciona un sobre de Phenol (HACH) y un sobre de Phenol 2 (HACH) y al igual que el anterior se agita hasta la disolución completa del reactivo, se espera 15 minutos de reacción y se procede a leer inmediatamente la absorbancia de la muestra y los patrones contra el blanco a 510 nm empleando el espectrofotómetro 20 GENESYS con rango de longitud de onda de 325 a 1100 nm.



Figura 4.4. Espectrofotómetro 20 Genesys.

4.1.2.5. Coliformes fecales

Componente normal de la flora y fauna del intestino humano, donde se encuentran en grandes cantidades ya que la mayoría no son patógenos. Constituye el 90% de los coliformes totales en las excretas humanas e incluye al género *Escherichia coli*. Son microorganismos indicadores ya que su presencia en el agua revela contaminación por heces fecales y por tanto la posible existencia de patógenos.

El método de filtración para la detección de coliformes es altamente reproducible, ya que se puede estudiar volúmenes de muestras relativamente grandes y proporciona resultados con rapidez. Los análisis de coliformes se realizó de acuerdo al AWWA Standard Methods 9223 A [2]. El método es muy útil en la determinación de coliformes presentes en aguas potables, aguas naturales. Sin embargo, al tratarse de efluentes con elevada turbidez se suele requerir dilución. El método m-FC consiste en hacer pasar el agua problema a través de un sistema de filtrado de membrana microporosa, en el cual se retienen los microorganismos, se lleva al medio de cultivo y se incuba durante 24 horas a un rango de temperaturas entre 35–37°C. Este análisis fue aplicado únicamente al efluente proveniente de la granja porcina.



Figura 4.5. Equipo de filtración de membrana.



Figura 4.6. Recuento de coliformes fecales por método unidades formadoras de colonias (UFC).

4.1.2.6. Color

El procedimiento para la determinación de este parámetro se basa en el método estandarizado 2220 B [2]. Resulta sencillo al emplear un espectrofotómetro HACH DR 2800. El método consiste en la utilización de una celda fotométrica que contendrá un blanco de agua destilada y en otra celda la muestra. La absorbancia se mide a 455 nm. El estándar utilizado es el RTC-CLR500-500ML, el cual se utiliza para la calibración del equipo. El blanco utilizado fue agua destilada, la cual se colocó en la celda de vidrio, y se utilizó cada vez que se encendía el equipo. Las muestras fueron filtradas por filtros de 45 μ m, para eliminar los sólidos en suspensión. Así mismo, se realizaron diluciones con agua destilada cuando las muestras tenían un color que superaba el límite de detección del equipo (500 Pt/Co). En la Figura 4.7 se muestra el equipo utilizado.



Figura 4.7. Espectrofotómetro HACH DR 2800.

4.1.2.7. Toxicidad

La toxicidad se determinó mediante el método de *Vibrio fischeri*, una bacteria marina luminiscente, del tipo gram-negativa, anaerobia facultativa [4]. En condiciones ambientales favorables, estas bacterias emiten luz naturalmente, requiriendo para esto oxígeno en concentraciones por encima de $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. La prueba se basa en la medición de la luminiscencia emitida por las bacterias *Vibrio fischeri* después de su exposición a la muestra a analizar por un período de 15 minutos. La intensidad de la luz emitida por las bacterias expuestas a la muestra problema se compara con la emitida por bacterias que permanecen en las condiciones óptimas del sistema de control.

Ante la presencia de sustancias tóxicas, la luminiscencia de *Vibrio fischeri* disminuye de forma proporcional a la carga tóxica en la muestra problema. Este decaimiento se produce como resultado del daño ocasionado a los procesos metabólicos asociados con la respiración bacteriana. Este ensayo es aplicable en estudios de toxicología acuática; control legal de descargas agrícolas, industriales y municipales; evaluación de procesos de tratamiento y estudios integrales de contaminación, donde para el análisis de toxicidad se requiere manejar una concentración inicial de la muestra del 100%. Este método puede emplearse para el análisis de extractos orgánicos, suelos y sedimentos, o sustancias puras, ya sean líquidas o sólidas solubles.



Figura 4.8. Microtox, OPTOCOMP 1.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Se enciende la incubadora hasta que haya alcanzado la temperatura de 15°C.
2. Se pipetea 900 μ L de muestra y se añade 100 L de NaCl al 20%. Es necesario dejar atemperar durante una hora las muestras y una disolución (10 mL) de NaCl al 2%.
3. Treinta minutos antes de que pase la hora de enfriamiento de las muestras, se toman las bacterias (previamente diluidas en una disolución de NaCl al 2%), se mantienen en la nevera durante 15 minutos y otros 15 minutos en la incubadora. Se comprueba que las bacterias dan una luminiscencia entre 16000 - 10000 RLU.
4. Se pipetea 100 L de bacterias en las muestras control y cada uno de los replicados de muestras, comprobando que la luminiscencia en cada una de ellas está entre los límites establecidos anteriormente y tienen un valor aproximadamente similar.
5. Se pipetea 100 L de NaCl al 2% en los blancos.

6. Se comienza a pipetear 100 L de NaCl al 2% en los controles y en los blancos. A continuación, se pipetea 100 L de muestra en los replicados de muestra con una cadencia de 10 segundos entre cada uno de los tubos. Desde el primer pipeteo de NaCl a los controles, contar 15 minutos para comenzar a medir.
7. Se mide la luminiscencia de todos los tubos una vez pasados los 15 minutos con una cadencia de medida de 10 segundos.



Figura 4.9. Incubadora, Berotrx.

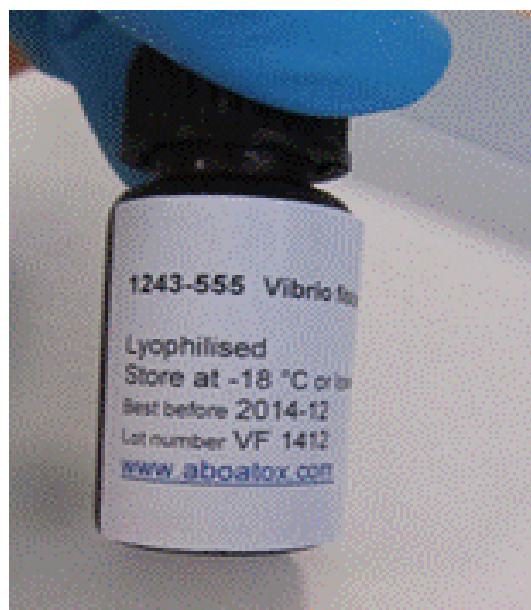


Figura 4.10. Bacterias *Vibrio fischeri*.

4.1.2.8. Cromatografía iónica

Este método analítico es aplicado para el análisis de muestras en los procesos de degradación de contaminantes para determinar el grado de mineralización de los compuestos tratados. Al mineralizar los compuestos orgánicos estos se transforman en CO_2 , H_2O y los ácidos (o sales) minerales correspondientes, que provienen de los heteroátomos contenidos en las moléculas orgánicas. Mediante la monitorización de estas especies iónicas se puede evaluar el grado de mineralización de los compuestos originales y con esto la eficiencia de los tratamientos aplicados. Con este método basado en cromatografía iónica se analizan: $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- y SO_4^{2-} .



Figura 4.11. Muestras preparadas para medición. **Figura 4.12.** Cromatógrafo iónico DIONEX.

El cromatógrafo iónico utilizado ha sido DIONEX, equipado con columna de aniones IonPAC AS11-HC de 4mm de diámetro y 250 mm de largo, precolumna IonPac AG14 de 4 mm y supresora iónica de conductividad de membrana ASRS-Ultra II de 4 mm. El volumen de *loop* de inyección es de 100 ul, la fase móvil es una disolución 30 mM de HCO_3^- y el caudal es de 1ml/min.

4.1.2.9. Análisis CRETIB de lodos

El análisis CRETIB realizado a los lodos generados de los tratamientos al agua residual industrial, consiste en evaluar 6 propiedades físico químicas que determinan su peligrosidad en el medio ambiente. Las propiedades son: corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad y riesgo biológico. A continuación se explica el proceso seguido para la determinación de cada una de estas propiedades.

Corrosión

Un residuo se considera peligroso por su corrosividad cuando presenta cualquiera de las siguientes características:

- En estado líquido o en solución acuosa presenta un pH menor o igual a 2.0 o mayor igual a 12,5.
- En estado líquido o en solución acuosa y a una temperatura de 55°C es capaz de corroer acero al carbón (SAE 1020), a una velocidad de 6.35 mm o más por año.

La corrosión se determinará por el método de pérdida de peso, el cual relaciona el daño causado por la corrosión con la pérdida de peso en placas, de hierro, cobre y zinc, conocidos como testigos.

Para empezar se retira una capa significativa de la superficie del metal utilizando una lija, con el fin de eliminar las raspaduras o variaciones en las condiciones de la superficie metálica original. Después del acondicionamiento de los testigos es necesario realizar su limpieza antes de ser empleado en las pruebas. Los testigos se deben desengrasar para remover cualquier suciedad, aceite o grasa que interferir en las pruebas de corrosión, para lo cual se utiliza alcohol potable. Esto se puede lograr mediante el pulido con polvo limpiador, seguido por el enjuagado completo en un disolvente apropiado, pudiendo ser acetona o metanol. Otro de los cuidados que debe darse a los testigos es el colocarlos en un desecador hasta el comienzo de las pruebas en caso de no emplearlo de forma inmediata (Perry y Green, 2003). La norma ASTM G31-03 recomienda que la relación de volumen de la disolución con el área de exposición de testigos sea de 20 a 40 cm³/cm² de superficie de la muestra.

Para realizar las pruebas se debe realizar una introducción total de las piezas pequeñas del metal en los lodos en recipientes de plástico. Al finalizar las pruebas de corrosión es importante realizar una inspección visual de la apariencia de los testigos. En la observación, se deben considerar la formación de productos de corrosión, así como la deposición de dichos productos en los testigos con el fin de evaluar la corrosión localizada, por picaduras o el ataque en celdas de concentración que se puedan presentar en la superficie de los testigos. Realizada la inspección visual, los testigos deben ser sometidos a un procedimiento de limpieza. La limpieza de los testigos posterior a las pruebas es uno de los procedimientos de mayor importancia en el desarrollo

experimental de las pruebas de corrosión. De forma general, el procedimiento de limpieza debe retirar todos los productos de corrosión de los testigos con una eliminación mínima de la superficie no atacada. Para la limpieza se utiliza una lija, jabón, agua y alcohol. Posteriormente se colocan en el horno para eliminar su humedad y se dejan 1 hora en el desecador. Luego se toma el peso de la placa, y se calcula la pérdida de peso en un tiempo dado, y se lo convierte a mm/año según la siguiente fórmula.

$$V_c = \frac{(m_f - m_i)}{t} \times \frac{365}{\rho_{placa}} \times \frac{10}{A_{placa}}$$

m_i y m_f = masa inicial y final de la placa en gramos.

t = tiempo en el que la placa estuvo introducida en días.

A_{placa} = área superficial total de la placa en cm^2 .

ρ_{placa} = densidad de la placa en g/cm^3 .

Reactividad

Una muestra se considera reactiva cuando presenta cualquiera de las siguientes propiedades:

- Bajo condiciones normales (25°C y 1 atm) se combina o polimeriza violentamente.
- En condiciones normales (25°C y 1 atm), cuando el lodo en base seca se pone en contacto con agua en relación (lodo/agua) de 5:1, 5:3 y 5:5 reacciona violentamente formando gases, vapores o humos.
- Bajo condiciones normales cuando se pone en contacto con soluciones de pH ácido (HCl 1.0 N) o básico (NaOH 1.0 N) en una relación residuo/solución 5:1, 5:3 y 5:5 reacciona violentamente generando gases, vapores o humos.

- Posee en su constitución cianuros o sulfuros que cuando son expuestos a condiciones de pH por debajo de 2.0 o por encima de 12.5 generan gases, vapores o humos tóxicos en cantidades mayores de 250 mg de HCN/kg de residuo o de 500 mg H₂S/kg de residuo.
- Es capaz de producir radicales libres.

Explosividad

Se considera a un lodo explosivo cuando es capaz de producir una reacción o descomposición detonante o explosiva, solo o en presencia de una fuente de energía o si es calentado bajo confinamiento.

Toxicidad

Un residuo se considera peligroso por su toxicidad al ambiente cuando se somete a la prueba de extracción para toxicidad y el lixiviado obtenido en una muestra representativa o contiene cualquiera de los constituyentes en una concentración superior a los listados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Límites permisibles en el extracto del proceso de lixiviación.

Compuesto	L.M.P (mg/l)	Compuesto	L.M.P (mg/l)
Arsénico	5	Heptacloro y su hidróxido	0,008
Bario	100	Hexaclorobenceno	0,13
Benceno	0,5	Hexacloro 1,3 Butadieno	0,5
Cadmio	1	Hexa cloroetano	3
Tetra cloruro de carbono	0,5	Lindano	0,4
Metil etil cetona	200	Mercurio	0
Clordano	0	Metoxicloro	1
Clorobenceno	100	Nitrobenceno	2
Cloroformo	6	Níquel	5
Cloruro de vinilo	0,2	Pentaclorofenol	100
Cromo	5	Piridina	5
o-Cresol	200	Plata	5

Compuesto	L.M.P (mg/l)	Compuesto	L.M.P (mg/l)
m-Cresol	200	Plomo	5
p-Cresol	200	Selenio	1
2,4-D	10	Tetra cloro etileno	0,7
1,4 Diclorobenceno	7,5	Toxafeno	0,5
1,2 Dicloroetano	0,5	Tricloroetileno	0,5
1,1 Dicloroetileno	0,7	2,4,5-Triclorofenol	400
2,3-Dinitrotolueno	0,13	2,4,6-Tricloroefenol	2
Endrín	0,02	2,4 5 TP (Silvex)	1

Inflamabilidad

Es Inflamable cuando una muestra representativa presenta cualquiera de las siguientes propiedades:

- Es un líquido y tiene un punto de inflamación inferior a 60,5°C, medido en copa cerrada.
- En solución acuosa contiene más de 24% de alcohol en volumen.
- No es líquido pero es capaz de provocar fuego por fricción, absorción de humedad o cambios químicos espontáneos a 25°C y 1 atm de presión.
- Se trata de gases comprimidos inflamables o agentes oxidantes que estimulan la combustión.

Biológico infeccioso

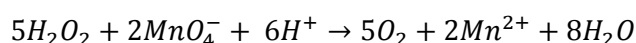
Un residuo se considera peligroso por sus características biológicas infecciosas cuando:

- Contiene bacterias, virus y otros microorganismos con propiedades de infección.

- Contiene toxinas producidas por microorganismos que causen efectos nocivos a los seres vivos.

4.1.2.10. Determinación permanganimétrica del peróxido de hidrógeno residual.

Este método se basa en la reacción del peróxido de hidrógeno en medio ácido de la siguiente forma:



Se emplea una disolución 0.5 N de $KMnO_4$ estandarizada. La concentración deberá ser corregida cada 15 días, ya que la solución puede variar su concentración por factores de: evaporación, descomposición por acción de la luz y precipitación entre otros. Una vez que se ha determinado el factor de corrección se lo coloca en una bureta de 50 ml. Adicionar en un erlenmeyer de 500 ml, 100 ml de solución de H_2SO_4 2N, adicionar gota a gota el permanganato de potasio, hasta que persista una coloración rosada durante 30 segundos. Luego se introduce en el erlenmeyer 50 ml de la muestra diluida 1:50 que se quiere analizar, y se homogeniza. Se procede entonces a titular con la solución de $KMnO_4$ 0.5 N, con agitación constante, hasta que la coloración rosada aparezca nuevamente y persista durante 30 segundos.

$$C_{mg/l} = \frac{V_t * f * 170.08}{V} * 100$$

$C_{mg/l}$ = concentración de peróxido residual en la muestra.

V_t = volumen en ml de la solución de $KMnO_4$ consumido.

f = factor de corrección calculado durante la factorización de la solución.

V = volumen de muestra tomado para la dilución en ml.

4.1.2.11. Determinación de sólidos sedimentables

Este método (EPA 160.5) mide de forma volumétrica los sólidos sedimentables utilizando un cono Imhoff [3]. El mínimo límite de determinación corresponde a 0.2 ml/L/h. El procedimiento que se sigue es el siguiente:

- Se llena un cono de Imhoff con la muestra bien homogeneizada, hasta la marca de 1 litro.
- Se deja sedimentar durante 45 minutos, removiendo a continuación suavemente las paredes del cono con una varilla o mediante rotación.
- Se mantiene en reposo durante 15 minutos más.
- Se registra el volumen de sólidos sedimentados en la parte inferior del cono. La determinación se expresa en mililitros de partículas sedimentadas por litro de muestra.

4.1.2.12. Método cromatográfico de extracción líquido-líquido para la determinación de PAHs

Este método (SM 6440 B) es aplicable para la determinación de ciertos hidrocarburos aromáticos policíclicos tales como Acenafteno, Acenaftileno, Antraceno, Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(ghi)perileno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Dibenzo(a,h)antraceno, Fluoranteno, Fluoreno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Naftaleno, Fenantreno, Pireno en descargas industriales y municipales [1]. El principio de este método se basa en extraer los PAH's con cloruro de metileno. El extracto se seca, se concentra, y se separa por el método de Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC) o por Cromatografía de Gases.

Se realiza la extracción sin ningún ajuste del pH. Después de la extracción, concentrar añadiendo virutas de ebullición limpias al matraz de evaporación y adjuntar una columna de tres bolas Snyder. Prehumedecer la

columna Snyder mediante la adición de aproximadamente 1 ml de cloruro de metileno en la parte superior. Colocar a baño maría (60 a 65°C) en una campana de modo que el tubo concentrador se sumerja parcialmente en el agua caliente, y toda la superficie inferior redondeada de la mufla esté bañada con vapor caliente. Cuando el volumen aparente del líquido sea de 1 ml, quitar el aparato y dejar escurrir y enfriar durante al menos 10 min. Quitar la columna Snyder y enjuagar el frasco y el conjunto inferior dentro del tubo concentrador con 1 o 2 ml de cloruro de metileno. Se procede con el análisis cromatográfico de gas o líquido.

Cromatografía Líquida de alta eficiencia (HPLC): Si se emplea el procedimiento interno estándar añadir el estándar interno al extracto y mezclar bien. Inmediatamente inyectar 5- 25 μL de extracto de la muestra o estándar en HPLC usando una jeringa de alta presión o un bucle de inyección de la muestra de volumen constante. Es necesario volver a equilibrar la columna HPLC en las condiciones iniciales de gradiente durante al menos 10 minutos entre inyecciones. Identificar compuestos en la muestra mediante la comparación de tiempos de retención de los picos de cromatogramas estándar. Si la respuesta para un pico excede el rango de trabajo del sistema, se diluye con acetonitrilo extraer y volver a analizar.

4.1.2.13. Determinación de GRO y DRO

El GRO (Gasoline Range Organics) son los compuestos orgánicos de gasolina, de forma general los alcanos de C₆ a C₁₀ que cubren un rango de ebullición de 60°C a 170°C, presentes en una muestra de agua o suelo. El DRO (Diesel Range Organics) son los compuestos orgánicos de diesel, de forma general los alcanos de C₁₀ a C₂₈ que cubre un rango de ebullición de 170°C a 430°C, presentes en una muestra de agua o suelo [5].

En cromatografía de gases, el detector de ionización de llama (FID) es uno de los detectores más extensamente utilizado y, por lo general, uno de los más aplicables. En un quemador, el efluente de la columna se mezcla con hidrógeno y con aire para luego encenderse eléctricamente.

La mayoría de los compuestos orgánicos, cuando se pirolizan a la temperatura de una llama de hidrógeno/aire, producen iones y electrones que pueden conducir la electricidad a través de la llama. Entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama, se aplica una diferencia de potencial de unos pocos cientos de voltios, y para la medición de la corriente que resulta (de unos 10-12A) se utiliza un amplificador operacional de alta impedancia.

La ionización en la llama de los compuestos que contienen carbono no es un proceso bien establecido, aunque se observa que el número de iones que se produce es aproximadamente igual al de átomos de carbono transformados en la llama. El detector de ionización de llama debido a que es un detector que responde al número de átomos de carbono que entra en el detector por unidad de tiempo, es un detector sensible a la masa, más que un sistema sensible a la concentración. En consecuencia, este detector tiene la ventaja de que los cambios en el caudal de la fase móvil tienen poco efecto sobre la respuesta del detector. Grupos funcionales, tales como carbonilo, alcohol, halógeno y amina, originan en la llama pocos iones o prácticamente ninguno. Además, el detector es insensible a los gases no combustibles como H_2O , CO_2 , SO_2 , y NO_x . Esas propiedades hacen del detector de ionización de llama uno de los detectores generales más utilizado para el análisis de la mayoría de compuestos orgánicos, incluyendo aquellos que están contaminados con agua y con óxidos de nitrógeno y de azufre.

El detector de ionización de llama posee una elevada sensibilidad (del orden de 10-13 g/s), un gran intervalo lineal de respuesta (de 10⁷), y un bajo ruido. Por lo general, es resistente y fácil de utilizar. Una desventaja del detector de ionización de llama es que se trata de un detector destructivo de la muestra.

4.1.2.14. Determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo

Los Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH) presentes en aguas naturales, potables, residuales y tratadas, son definidos por la Norma mexicana

(NMX-AA-117-SCFI-2001) como los compuestos orgánicos que son extraídos de la muestra con tetracloruro de carbono, no son adsorbidos en sílica gel y absorben energía de un número de onda de 2930 cm^{-1} [2]. Se realiza la medición en esta longitud de onda debido a que en este punto se estiran los enlaces del grupo CH_2 . En Europa se utiliza la longitud de onda de 2960 cm^{-1} para el grupo CH_3 y de 2900 a 3000 cm^{-1} para enlaces C-H correspondiente a compuestos aromáticos.

A continuación se presenta la ecuación para la determinación de TPH a partir del volumen de extracto tomado y el volumen de muestra a analizar.

$$TPHs \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{RxVxD}{M}$$

R = concentración obtenida en la curva de calibración en mg/l.

V = volumen de solvente *Horiba* utilizado en ml.

M = volumen de la muestra en ml.

Entre las interferencias que presenta esta medición es que existen pérdidas de algunos compuestos volátiles. Existen pérdidas de algunos compuestos aromáticos, hidrocarburos clorados, sulfurados y nitrogenados que son adsorbidos en la sílica gel.

Tabla 4.3. Solubilidad de las fracciones analíticas de Hidrocarburos Totales de Petróleo.

Fracción	Solubilidad (mg/l)
Aromáticos	
EC ₅ –EC ₇ ^a	220
EC _{>7} –EC ₈ ^b	130
EC _{>8} –EC ₁₀	65
EC _{>10} –EC ₁₂	25
EC _{>12} –EC ₁₆	5.8
EC _{>16} –EC ₂₁	0.65

Fracción	Solubilidad (mg/l)
EC _{>21} -EC ₃₅	0.0066
Alifáticos	
EC ₅ -EC ₆	36
EC _{>6} -EC ₈	5.4
EC _{>8} -EC ₁₀	0.43
EC _{>10} -EC ₁₂	0.034
EC _{>16} -EC ₂₁	0.00076
EC _{>21} -EC ₃₅	0.0000025

Fuente: TPHCWG 1997b

En este caso se emplea triclorotrifluoroetano como solvente extractor, que permite que la absorbancia del enlace de carbono-hidrogeno en el infrarrojo sea usada para medir hidrocarburos totales de carbono.

En el caso de muestras no acidificadas se añadió 5 ml ácido clorhídrico a las muestras, para asegurar un pH menor o igual a 2. Se colocó la muestra en un embudo de separación, se añadió 30 ml del solvente *Horiba* a la botella de la muestra para enjuagarla y se transfirió el disolvente en el embudo de separación. Se agitó vigorosamente durante 2 minutos para realizar la extracción. Se dejó en reposo para que las capas se separen y se procedió a filtrar la capa de disolvente a través de un embudo que contenía filtro papel (previamente humedecido con solvente) en un matraz aforado de 100 ml. En los casos en donde la emulsión no se disipó correctamente, se colocó 1 g de sulfato de sodio en el papel filtro en el embudo y se vació lentamente la emulsión a través de la sal.

Al solvente extraído, se le añadió 3 g de sílica gel, y se agitó durante 5 minutos utilizando un agitador magnético con el matraz tapado. Una vez agitado, se filtró para retirar al sílica gel y se colocó el solvente en una celda para medir la absorbancia. Se determinó la absorbancia de cada solución directamente en el máximo de absorbancia a aproximadamente 2930 cm⁻¹. En los casos donde la absorbancia excedió 0.8, se preparó una disolución con *Horiba*. Se preparó una curva de calibración de absorbancia vs mg de hidrocarburos de petróleo por 100 ml de solución. La concentración de

hidrocarburos de petróleo en el extracto se determinó por la comparación de la respuesta obtenida frente a la curva de calibración.

4.2. Técnica Experimental

Para llevar a cabo la investigación sobre tratamiento de aguas residuales industriales utilizando las PAOs y los sistemas de filtración se tomaron muestras de agua residual de cada una de las industrias investigadas, con el objetivo principal de conseguir la descontaminación de los efluentes industriales. Durante el trabajo se han realizado 250 ensayos, con el fin de corroborar que cada método aplicado es lo suficientemente eficiente para cada tipo de efluente. Los efluentes fueron caracterizados el mismo día de la toma de muestra, realizando tres mediciones de cada uno de los parámetros previamente mencionados. Dada la alta toxicidad de las muestras y la alta carga de materia orgánica se utilizaron técnicas, tales como reacciones utilizando únicamente H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, reacciones Fenton [$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$], Foto-Fenton [$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$] y filtros biológicos con lechos combinados y simples. Las muestras recogidas pertenecen a granjas porcinas, industrias procesadoras de alimentos, industria gráfica, industria textil, y a estaciones de servicios donde existen aguas contaminadas con hidrocarburos.

4.2.1. Preparación del efluente

Los efluentes que presentaban sólidos sedimentables pasaron previamente por un proceso de sedimentación, a escala de laboratorio. Se dejó reposar el efluente 2 horas en un tanque de 2 L, con el fin de retirar los sólidos sedimentables en el caso de haberlos. Luego se tomaron 4 muestras de 250 ml y se les reguló el pH a: 3, 4, 5 y 6; utilizando una disolución de ácido sulfúrico al 96.6%. Al cabo de una hora se toma el sobrenadante y se miden parámetros de COT, DQO, toxicidad y DBO_5 , para determinar si existe una reducción de estos parámetros con regulación únicamente de pH.

4.2.2. Dosificación del peróxido de hidrógeno

Se realizaron pruebas dosificando H_2O_2 a muestras reguladas previamente a pH 3. Se varió la concentración en función de la concentración inicial de COT. Se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo (varía de acuerdo al efluente industrial investigado). Se midieron parámetros como el COT, la DQO y la DBO_5 a todas las muestras tomadas, y ciertos parámetros específicos nombrados en la sección 4.1 dependiendo del efluente investigado.

4.2.3. Proceso de Fenton

Con el fin de determinar las condiciones de tratamiento, tales como: la concentración del reactivo de Fe^{+2} y del agente oxidante, se realizaron pruebas variando cada uno de estos parámetros, dichas variaciones dependieron de cada matriz de agua residual y de la concentración inicial del COT. Los ensayos se efectuaron a pH 3, los reactivos utilizados para el tratamiento fueron: peróxido de hidrógeno al 30% y sulfato de hierro II heptahidratado. Las relaciones utilizadas para determinar la dosis de $\text{Fe}(\text{II})$ y H_2O_2 se muestran en la Tabla 4.4 y están en función del COT inicial del efluente decantando a tratar.

Tabla 4.4. Relaciones $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{COT}]_0$ y $[\text{Fe}] / [\text{COT}]_0$ para las reacciones de Fenton.

$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{COT}]_0$	$[\text{Fe}] / [\text{COT}]_0$
1	
2	
3	0,05
4	
5	
	0,01
	0,02
$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{COT}]_0$	0,03
óptima	0,04
	0,1

Todos los ensayos fueron conducidos a temperatura ambiente entre 22°C y 27°C . La humedad relativa en el ambiente variaba entre 65% y 85%.

Las muestras fueron contenidas en vasos de precipitación de borosilicato, marca simax, de capacidad de 250 ml y sometidas a agitación controlada de 100 rpm durante 2, 3 o 4 horas (dependiendo del efluente investigado) en condiciones normales. Se tomaron 25 ml de muestra cada cierto intervalo de tiempo. En el caso de las condiciones óptimas se tomaron muestras en 5, 15, 30, 60, 120 minutos. En el caso de las pruebas para determinar la dosis óptima se tomaron muestras a 1, 2, 3 y 4 horas.

Para la medición de DBO_5 y toxicidad fue necesario regular el pH a 7, con NaOH 0.1 mM y posteriormente decantar para eliminar el Fe(II). En ciertos casos se utilizó una solución de catalasa 0.1g/l para añadirle a las muestras tratadas con peróxido de hidrógeno con el fin de eliminar dicho compuesto y que éste no sea una interferencia en ciertos parámetros como DBO_5 y toxicidad, o para simplemente detener la reacción. Se utilizó una alícuota de 0.5 ml por cada 25 ml de muestra. Las mediciones de COT y DQO se realizaban al mismo instante de la toma de muestra, previamente filtrado con filtro de jeringa de 0.45 μm , según los tiempos propuestos.

Una vez obtenida la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$ óptima, se procede a realizar pruebas con la dosificación encontrada a 5 diferentes temperaturas, con el fin de determinar el efecto de la temperatura. Estos ensayos se realizaron para todos los efluentes investigados, menos el agua contaminada con hidrocarburos.

Tabla 4.5. Relaciones $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$ empleadas en las reacciones de Fenton con temperatura.

$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}]$	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}]$ óptima	30
	40
	50
	60
	70

Para la realización de los ensayos se toman 250 ml de muestra decantada en cada reactor, se añaden los reactivos de Fenton y se lleva a calentamiento con planchas eléctricas de marca Thermo Scientific, elevando la temperatura según corresponda; las cuales fueron controladas continuamente por termómetros de laboratorio, marca Promo Lab con un rango de -20°C a $110^{\circ}\text{C} \pm 0.05$. La toma de muestra se realiza de la misma forma, para la medición de los parámetros antes mencionados.

4.2.4. Proceso de foto-Fenton

Se aplicó el proceso de foto-Fenton variando la longitud de onda de las lámparas entre 275 nm y 375 nm. El sistema que emite radiación ultravioleta consiste en la conformación de una cámara cerrada cubierta de papel reflector con lámparas que irradian luz UV directamente sobre la muestra. La marca de las lámparas de 375 nm es Phillips modelo HB175 con 60 watts de potencia. Y la marca de las lámparas de 275 nm es Ultravioleta S.A. En la Figura 4.13 se muestra el sistema empleado.

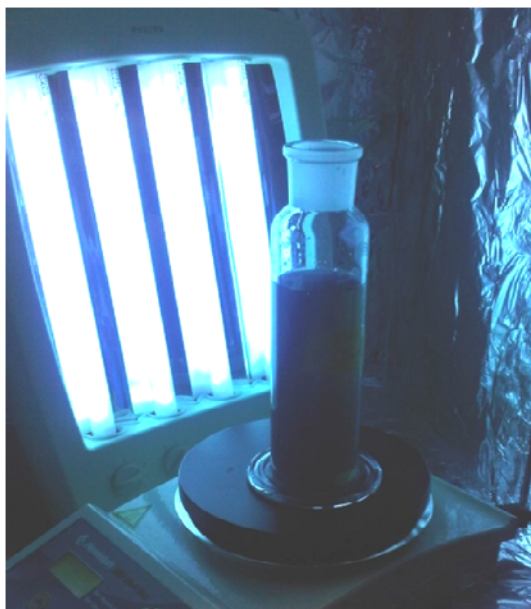


Figura 4.13. Reactor de trabajo con agitación continua controlada.

Las matrices de efluentes, objeto de investigación mostraban niveles de contaminación altos de acuerdo a la normativa internacional aplicable. Sin

embargo debe anotarse que en el caso de la granja porcina y las industrias seleccionadas para esta investigación, las plantas industriales disponen de sistemas de tratamiento que incluyen procesos tradicionales de floculación-coagulación-sedimentación y hasta sistemas de lodos activados en operación. En el caso de la granja porcina, el efluente final luego del sistema de tratamiento instalado, que se compone de un tanque de oxidación, un sedimentador y un sistema de desinfección por radiación UV, también fue tratado mediante el uso de una de las alternativas de TAOs.

4.2.5. Filtros y biofiltros

Se diseñaron filtros de 15 cm de altura y diámetro de 8 cm; se utilizaron diferentes lechos filtrantes tales como: aserrín de balsa (*Ochroma pyramidale*), picado de palmera canaria (*Phoenix canariensis*), arena, zeolita, grava. Se utilizaron lechos compuestos, y simples. Fueron lavados previamente con agua residual doméstica de una laguna de oxidación, ubicada en el Campus de la ESPOL (Guayaquil, Ecuador) durante 5 días para favorecer la colonización bacteriana del lecho. Se realizaron mediciones de colonias de bacterias a la entrada y salida del filtro. Para el goteo del líquido se utilizaron decantadores de 500 ml, a los cuales se les reguló una velocidad de caída de 0.5-0.6 l/h, con el fin de que no se genere una columna de agua residual. Se construyeron 2 filtros de 1.5 m de altura y diámetro 14 cm (Figura 4.14), en donde se utilizó una bomba peristáltica con caudal de 60 L/h. Se pasó efluente previamente tratado a pH neutro y a temperatura entre 20°C y 25°C. Al agua residual industrial luego de la filtración se le midió parámetros tales como: DQO, DBO₅, COT, SST y toxicidad.



Figura 4.14. Biofiltro con un lecho de picado de balsa y una base de grava.

4.2.6. Métodos convencionales: floculación y coagulación

Se realizaron pruebas de jarras empleando el equipo mostrado en la Figura 4.15 para cada agua residual industrial excepto las aguas contaminadas con hidrocarburos. Se utilizó diferentes dosis de sulfato de aluminio desde 200 mg/l hasta 1000 mg/l. Una vez aplicada la dosis del floculante se agitó a 100 RPM por 1 minuto y luego a 30 RPM durante 30 minutos. Se dejó reposar durante 2 horas, y se tomaron muestras cada 30 minutos para medir parámetros como COT, y SST.



Figura 4.15. Equipo para prueba de jarras.

4.2.7. Tratamiento estadístico de los resultados

Se utilizó el método de prueba de hipótesis para contrastar las diferencias entre las medias de dos poblaciones. El proceso para comparar dos poblaciones comienza con la formulación de una hipótesis sobre la naturaleza de las dos poblaciones y la diferencia entre sus medias. La formulación de la hipótesis implica claramente la elección entre dos opciones sobre la diferencia. A continuación, se toma una decisión basándose en los resultados de un estadístico calculado a partir de muestras aleatorias de datos de las dos o más poblaciones.

Resumen de la terminología del contraste de hipótesis

1. **Hipótesis nula H_0 :** hipótesis que se mantiene que es verdadera, a menos que se obtenga suficiente evidencia en contra.
2. **Hipótesis alternativa H_1 :** hipótesis frente a la que se contrasta la hipótesis nula y que se mantiene que es verdadera si se rechaza la hipótesis nula.

3. **Decisiones de un contraste de hipótesis:** se formula una regla de decisión que lleva al investigador a rechazar o no la hipótesis nula basándose en la evidencia muestral.
4. **Nivel de significancia:** probabilidad de rechazar una hipótesis nula que es verdadera. Esta probabilidad a veces se expresa en porcentaje, por lo que un contraste de nivel de significación α se denomina contraste de nivel $100\alpha\%$.

Por ejemplo, dada una tabla de datos (Tabla 4.6), en donde se varía la dosis de Peróxido de Hidrógeno, se procede a comparar la media de cada uno de los parámetros medidos (COT, DQO, DBO₅ y Color) obtenidos durante el proceso de 2 horas. Con el fin de determinar si existe diferencia significativa entre los tratamientos aplicados, se lleva a cabo la formulación de las hipótesis nula y alternativa.

Tabla 4.6. Ejemplo de tabla de datos para determinación de la dosis de H₂O₂.

Dosis de H ₂ O ₂	Tiempo (min)	COT (mg/l)	DQO (mg/l)	DBO ₅ (mg/l)
100 mM	0			
	5			
	15			
	30			
	60			
	120			
200 mM	0			
	5			
	15			
	30			
	60			
	120			

Ho: La variación de la dosis de peróxido de hidrógeno aplicada no afecta significativamente en la remoción de COT, DQO, Color, DBO₅.

H1: Al menos una de las dosis aplicadas permite una mayor remoción de COT, DQO, Color y DBO₅ en comparación con el resto.

Como herramienta tecnológica para el contraste de hipótesis, se utilizó el paquete estadístico SPSS versión 18, el cual se muestra a continuación.

Tratamiento de los datos

Para poder utilizar el paquete estadístico SPSS V 18, se procedió a ingresar los datos en el programa y luego codificar las variables, dependiendo de su naturaleza, es decir si son variables tipo escala o categóricas, como se detallan a continuación.

Test Estadístico en SPSS V 18

El paquete estadístico SPSS [6] cuenta con una herramienta llamada comparaciones de media de columna, la cual permite comparar si existen diferencias de medias estadísticamente significativas entre los grupos de una variable categórica (ordinal o nominal), respecto a una o varias variables de escala (numérica). Por ejemplo, si queremos saber si existen diferencias significativas en las medias para los diferentes procesos que definen a la variable DQO, COT y COLOR, recurrimos a esta herramienta de comparación de medias. Las comparaciones de medias son comparaciones T (t de student) por pares que nos ayudarán a decidir qué diferencia encontramos por pares.

4.3. Bibliografía

- [1]. User Manual for Total Organic Carbon Analyzer, TOC-V_{CPH/CPN}. Shimadzu Corporation, Japan.
- [2]. American Public Health Association, Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater (Vol. 2). American Public Health Association.
- [3]. Kopp, J. F., & McKee, G. D. (1979). Methods for chemical analysis of water and wastes. National Technical Information Service. Springfield, Va., Report No. PB 297686,(32319), 490.
- [4]. Normativa Española, UNE-EN-ISO. (1998). Determinación del efecto inhibidor de muestras de agua sobre la luminiscencia de "Vibrio fischeri" (ensayo de bacterias luminiscentes). Parte 3, método utilizando bacterias liofilizadas.
- [5]. Alaska DEC Method AK101. (2002). For the Determination of Gasoline and Diesel Range Organics.
- [6]. Universidad de Córdoba. (2009). Métodos de investigación "El análisis de datos mediante procedimientos informáticos, Introducción al SPSS." 1-21.

CAPÍTULO 5

TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA AGROPECUARIA



5. Tratamiento de efluentes de la industria agropecuaria

5.1. Descripción del proceso de la industria agropecuaria

El efluente empleado en este proyecto procede de una granja porcina situada en el cantón Cumandá, de la Provincia de Chimborazo, Ecuador. Entre las actividades principales que desarrolla la granja está maternidad, crecimiento y engorde de animales. Como consecuencia, los efluentes generados presentan un alto contenido de materia orgánica, sólidos en suspensión, nitrógeno y fósforo en diferentes formas químicas. El agua residual de la industria agropecuaria, en específico de la industria porcina está básicamente compuesta por estiércol de cerdos. La composición de estos efluentes manifiesta predominio de: carbohidratos complejos, nutrientes, sales y patógenos. Estos compuestos pueden ser expresados como DBO₅, DQO y COT. Los nutrientes por su parte incluyen fósforo, nitrógeno y potasio. El nitrógeno generalmente se encuentra como amonio. Entre las sales más comunes presentes están NaCl, CaSO₄, MgCl₂, MgSO₄, Na₂SO₄, Na₂CO₃. Otras sustancias presentes en el agua residual de la granja porcina son los desengrasantes utilizados para la limpieza de los galpones, y vitaminas y antibióticos que son suministrados a los lechones y especies en la etapa de crecimiento. En la Figura 5.1 se presenta un diagrama de los puntos de descarga dado por las diferentes actividades realizadas en la granja. La descarga promedio es de 102 m³/día.

La granja al estar ubicada en un medio rural, no cuenta con un sistema de alcantarillado sanitario público, ni un sistema independiente para canalizar las aguas residuales. De este modo, los efluentes son llevados al sistema de tratamientos con la que cuenta la planta actualmente, que es un sistema de lodos activados, y finalmente son descargadas al río Chimbo.

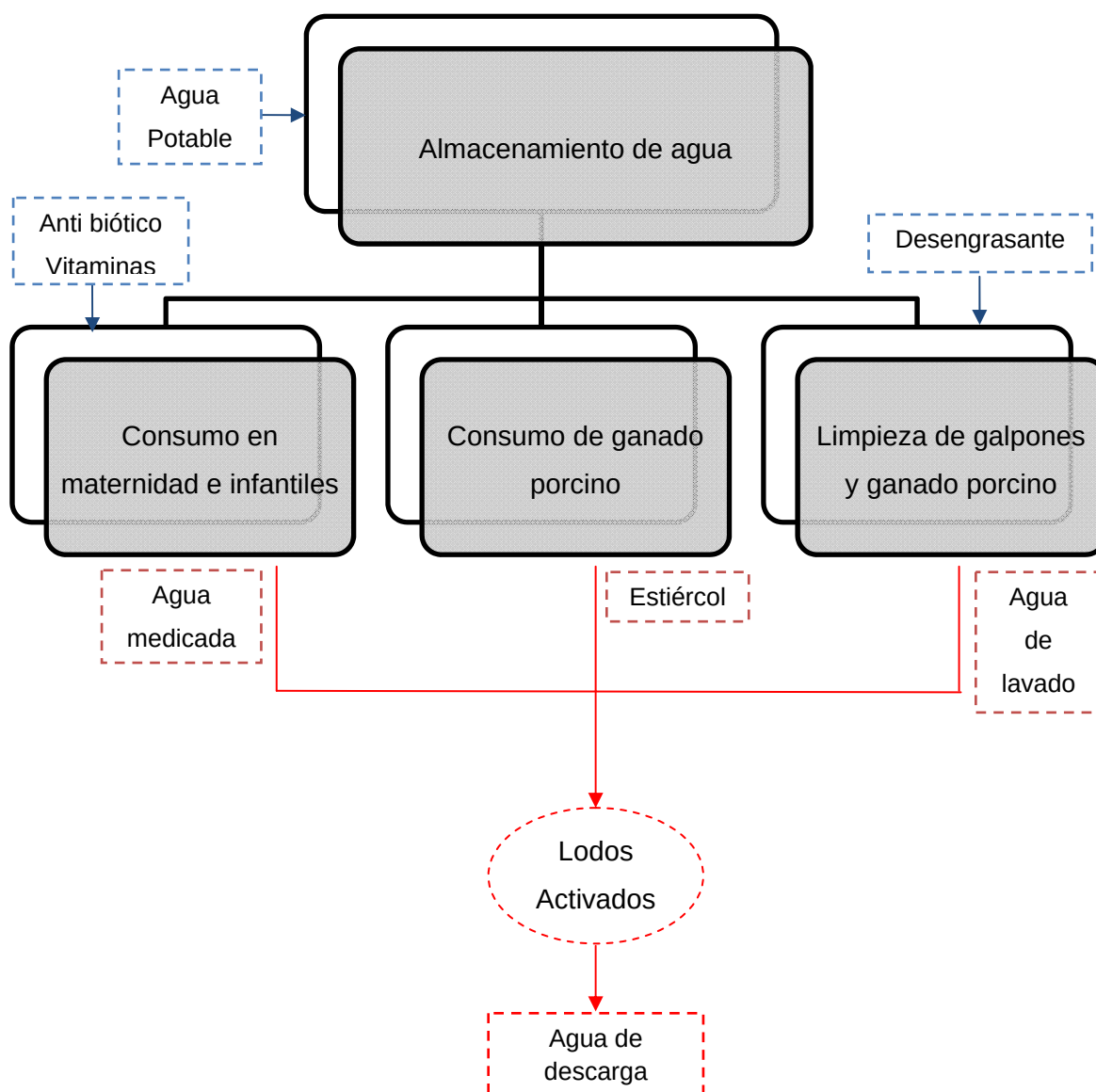


Figura 5.1. Proceso general de la producción de aguas residuales en instalaciones de crianza de porcinos.

5.2. Tratamientos convencionales utilizados actualmente

Los métodos convencionales que se emplean para tratar las descargas líquidas de estos efluentes en el Ecuador son básicamente procesos físico-químicos como el de floculación y coagulación que permite remover la carga orgánica en suspensión generando un aproximado de 0.25 m^3 lodos/ m^3 de agua residual [1], seguido de procesos biológicos, como el de lodos activados. Sin embargo, el gran espacio que se requiere, y el tiempo de degradación son factores que influyen directamente en el coste económico del proceso. Algunos

estudios muestran que tratamientos como coagulación-floculación, con un posterior tratamiento de membranas biológicas, si bien son capaces de remover hasta un 99% del DQO y del nitrógeno presente en el efluente de la industria de carnes [2], la remoción de color no es significativa, teniendo como producto final un agua con un color café turbio, propia de los desechos orgánicos de los animales. Así mismo, los tratamientos convencionales reducen parcialmente la cantidad de coliformes fecales presentes, dejando aun un remanente que puede ser un foco infeccioso [2], en las vertientes donde son descargadas estas aguas residuales. Por esta razón se justifica la necesidad de emplear un post-tratamiento que pueda descontaminar y decolorar de manera efectiva las aguas residuales. Existen tratamientos posteriores que actualmente se están investigando para la decoloración de dichos efluentes, tales como la electrocoagulación, y el proceso de Fenton [3]. Estudios muestran la eficiencia de procesos avanzados de oxidación (PAOs) en la decoloración [4], desinfección del agua residual [5], y mineralización de compuestos orgánicos recalcitrantes, disminuyendo la DQO hasta valores inferiores a 61 mg/L en aguas residuales provenientes de industrias agropecuarias que procesan carnes, específicamente la carne de cerdo [6].

5.3. Objetivos del capítulo

El objetivo de este estudio es la decoloración, desinfección y reducción de la materia orgánica de las aguas agropecuarias, procedentes de un criadero de ganado porcino, después de su paso por el sistema de lodos activados. Para ello se han utilizado procesos de oxidación (H_2O_2 , peróxido de hidrógeno/radiación UV, Fenton y foto-Fenton) y biofiltros con sustratos de triturado de palma (*Phoenix dactylifera*) y balsa (*Ochroma pyramidale*).

5.4. Caracterización del efluente de industria agropecuaria

La Tabla 5.1 presenta los valores de las variables físico-químicas más importantes del agua residual de la industria agropecuaria a la salida de la granja. La toma de muestras se realizó durante 5 días en jornada completa. Se tomaron 5 muestras compuestas en la mañana y 5 muestras compuestas en la

tarde, teniendo un total de 10 muestras de agua residual por día. A estas muestras se les practicó los ensayos de calidad que se indican en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Caracterización físico-química del efluente de industria agropecuaria original.

Parámetro	Unidades	Resultado
pH	Unidades de pH	7-8.6
Coliformes fecales	UFC/ 100 ml	35000-50000
DQO	mg/L	1500-6000
DBO ₅	mg/L	600-1500
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	700-4000
Nitrógeno Total	mg/L	32-50
Fósforo Total	mg/L	21-26
Aceites y Grasas	mg/L	1-33

Como se ha indicado anteriormente, el tratamiento que actualmente utiliza la industria porcina para tratar sus aguas residuales es el de lodos activados con aireación continua. Entre las observaciones realizadas dentro de la planta de tratamiento existente, durante el muestreo, se destacó que los niveles de grasas y lodos acumulados en la superficie, no permiten la fijación del O₂ atmosférico y por tanto el sistema biológico no es capaz de reducir efectivamente los parámetros contemplados por la legislación vigente, como es el caso de DBO₅, DQO y SST. En la Tabla 5.2 se muestra la caracterización del efluente después del tratamiento biológico aplicado.

Tabla 5.2. Caracterización físico-química del efluente de la industria agropecuaria investigada después del tratamiento biológico con lodos activados.

Parámetro	Unidades	Resultado
pH	Unidades de pH	8.11
COT	mg/L	168.8
DQO	mg/L	325.3
DBO ₅	mg/L	102
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	148
Conductividad	mS/cm	2.14
Color	Pt/Co	333

Coliformes fecales	UCF/100 ml	7500
Aceites y Grasas	mg/L	--
Toxicidad	%	NT

El tratamiento de estos efluentes por lodos activados aplicado permite alcanzar una reducción del 92% de la DQO, 90% de la DBO₅, 82% de coliformes fecales y 100% de aceites y grasas. Sin embargo, este proceso descarga un efluente con un color equivalente a 333 Pt/Co (marrón oscuro). La normativa ecuatoriana establece que diluido 1:20, no debe presentar color; en este caso no cumpliría con la normativa. Además presenta un remanente de coliformes fecales superior al límite permisible establecido en la normativa ambiental ecuatoriana (**<200 UCF/ 100 ml**). Además el valor de la DQO es superior al permitido por la legislación para ser vertido (250 mg/L). A pesar de que el efluente muestra ser no tóxico, está compuesto por materia orgánica que ha mostrado ser resistente al tratamiento biológico, lo que evidencia la DQO que llega a 325 mg/L y un contenido de COT de 168.8 mg/L. Estos compuestos probablemente recalcitrantes requieren ser tratados por tratamientos capaces de mineralizarlos y al mismo tiempo decolorar la muestra y desinfectar el agua reduciendo el contenido de coliformes fecales por debajo del límite permisible para descargas de efluentes a cuerpos hídricos.

5.5. Efecto del pH en la carga orgánica del efluente tratado por lodos activados

En diferentes estudios se ha puesto de manifiesto que una regulación del pH de la muestra puede modificar algunos parámetros físico-químicos como la DQO y/o DBO₅ por medio de la precipitación o coagulación de algunos de los componentes [7-8]. Por ello, el primer estudio que se realizó con el agua residual proveniente del sistema de lodos activados fue determinar el efecto de la modificación del pH. Para ello se tomaron 6 muestras de 2 litros de agua residual de la granja agropecuaria, las cuales fueron colocadas en jarras de 2 litros de capacidad y su pH fue regulado a 7, 6, 5, 4 y 3, utilizando ácido sulfúrico concentrado y a temperatura ambiente de 25°C.

Tal como se puede observar en la Figura 5.2, la reducción del pH no contribuye significativamente en la reducción del COT. La reducción promedio de materia orgánica por regulación del pH a 3 fue del 8.3%.

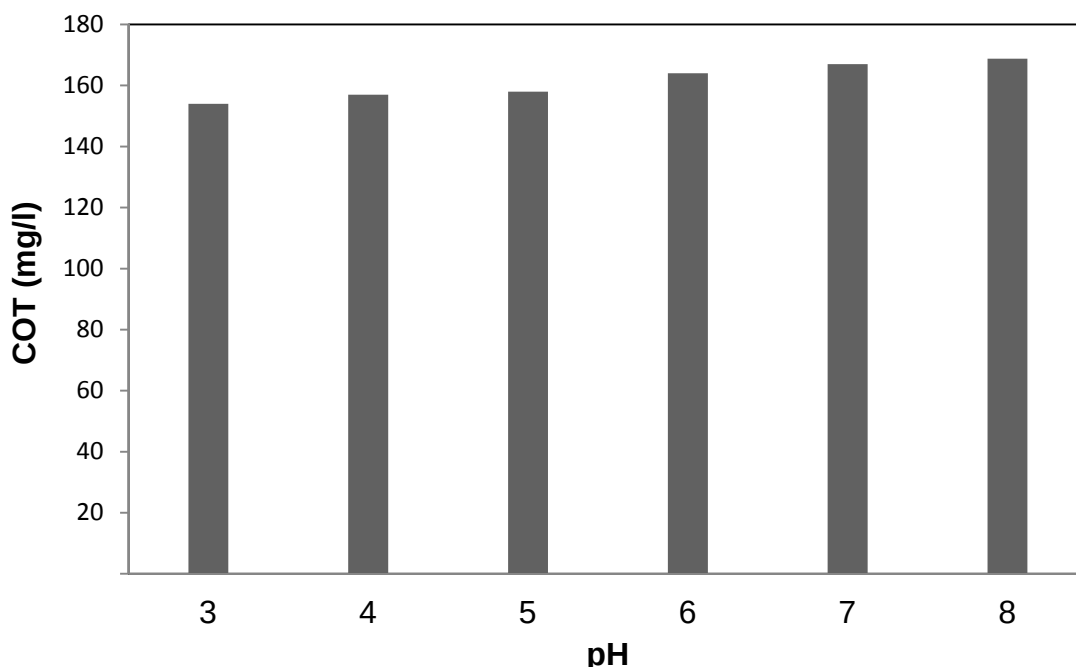


Figura 5.2. Efecto del pH en el COT del efluente de la industria agropecuaria.

La cantidad de lodos generados luego de 1 hora después de regular el pH del efluente, no es significativa en ninguno de los casos. En la Figura 5.3 se muestra una fotografía de las distintas muestras después de regular el pH y en las que se evidencia que no existe cambio de color al variar este parámetro con respecto al efluente original cuyo pH es 6. De la misma manera la DQO disminuye en 40 mg/L lo cual no es significativo para una DQO original de 325 ppm.

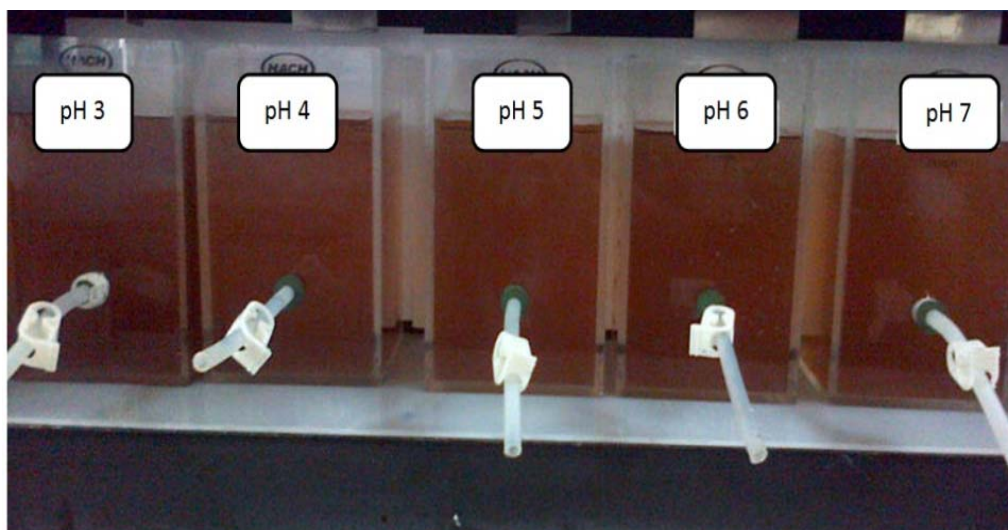


Figura 5.3. Aspecto del efluente de industria agropecuaria regulado a pH: 3, 4, 5, 6 y 7.

5.6. Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación

5.6.1. Estudios con sólo H_2O_2

Las reacciones de oxidación que ocurren sólo por adición del H_2O_2 sobre la materia orgánica, se consideran reacciones no catalizadas, que en muchos casos se vuelven lentas e ineficientes. Con el fin de reducir la carga orgánica del efluente de la industria agropecuaria, previamente tratado con lodos activados, partiendo de un COT inicial de 168 mg/L, estequiométricamente correspondiente a 14 mM de carbono orgánico, se procedió a determinar la dosis óptima de H_2O_2 necesario para oxidar esta materia orgánica y determinar si la reacción de oxidación no catalizada es capaz de remover el color del efluente y mineralizar los compuestos orgánicos presentes tanto degradables como recalcitrantes.

Estudios anteriores muestran que el uso de solo H_2O_2 resulta ineficiente en la decoloración de aguas tinturadas [7], sin embargo las pruebas a realizar se harán para verificar dichos resultados en el efluente de la industria agropecuaria, dado que su color no se debe a colorantes específicos, pero tiene relación con la materia orgánica soluble presente.

La determinación de la dosis óptima de H_2O_2 se llevó a cabo en el efluente reduciendo su pH a 3 y a temperatura ambiente. En la Tabla 5.3 se muestra el diseño de las pruebas para determinar la dosis óptima de H_2O_2 .

Tabla 5.3. Relaciones $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}]_0$ para determinación de la dosis óptima de H_2O_2 .

No. Prueba	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}]_0$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)
1	1	14
2	2	28
3	3	42
4	4	56
5	5	70

En las Figuras 5.4-5.6 se presentan las variaciones de COT, DQO y color que se llevan a cabo luego de 1 y 2 horas de reacción aplicando 14, 28, 42, 56 y 70 mM H_2O_2 a pH 3 y temperatura ambiente.

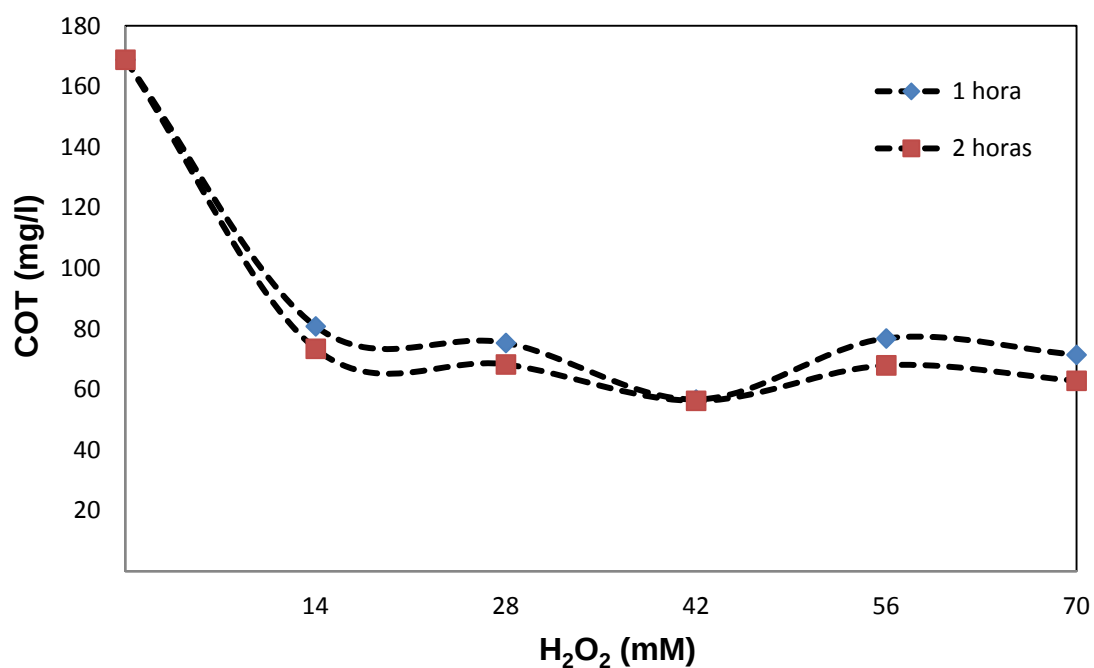


Figura 5.4. Variación del COT a distintas dosis de H_2O_2 , después de 1 y 2 horas de reacción; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

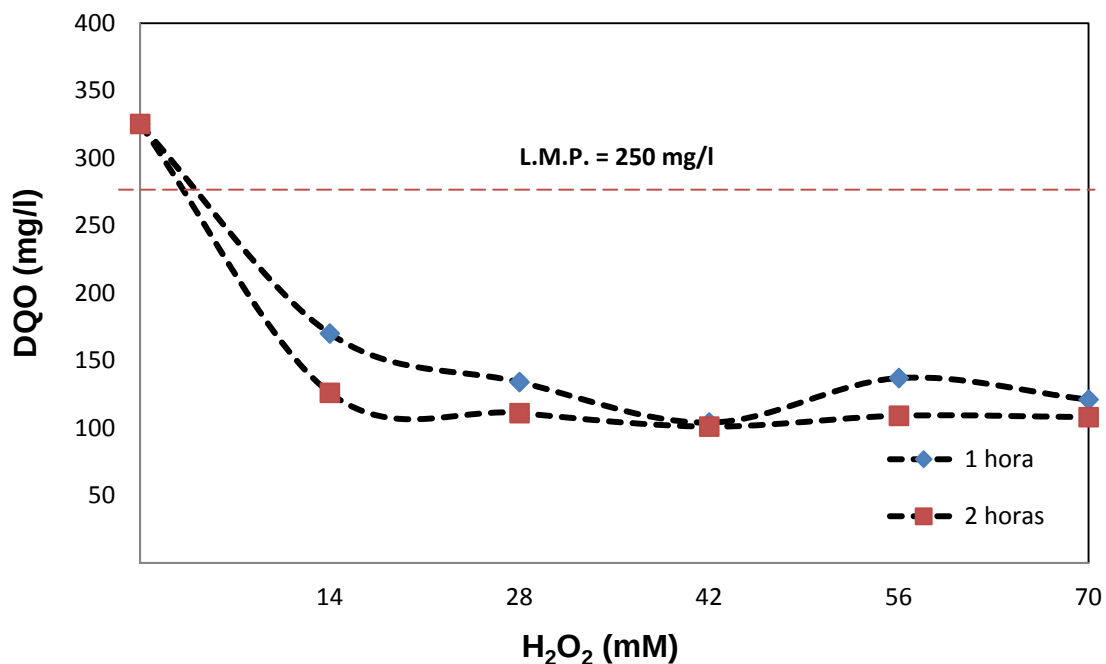


Figura 5.5. Variación de la DQO a distintas dosis de H₂O₂ pH 3 y 25°C, después de 1 y 2 horas de reacción; pH 3, T=25°C.

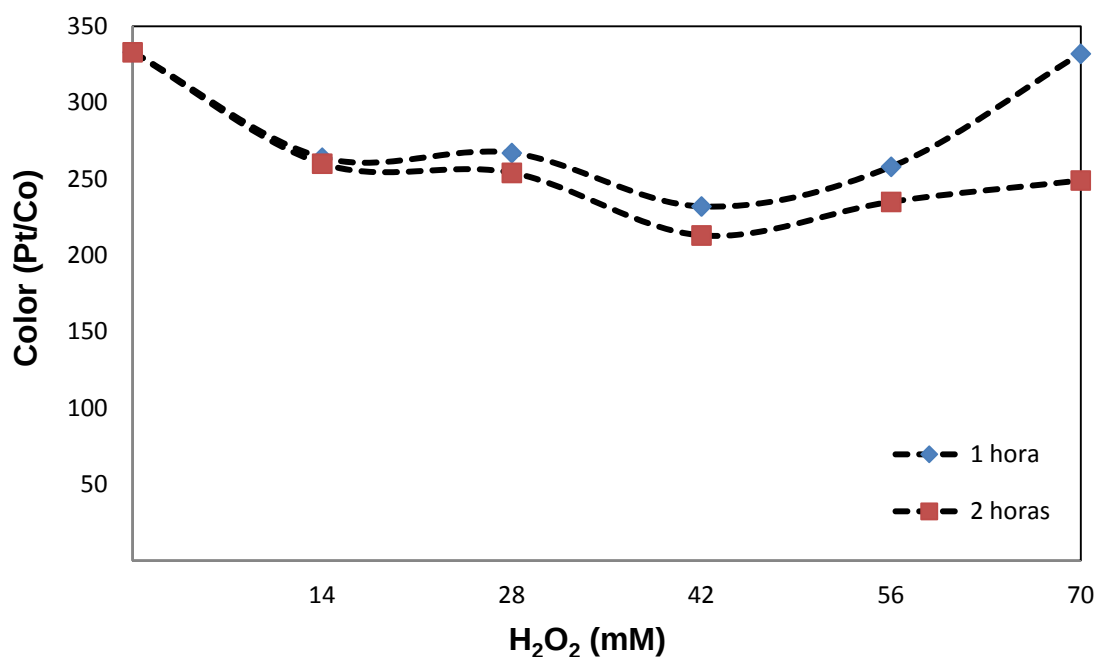


Figura 5.6. Variación del color a distintas dosis de H₂O₂ después de 1 y 2 horas de reacción; pH 3, T=25°C.

En la Figura 5.4 se observa que la remoción máxima de COT se logra básicamente a la primera hora de reacción alcanzando una remoción de entre 56 a 66%, al aplicar dosis de 14 a 70 mM de H₂O₂. La Figura 5.5 muestra un

resultado similar para la DQO, que es reducida un 61-69% al aplicar dosis de H_2O_2 entre 14 a 70 mM observándose también que un aumento de la dosis de H_2O_2 no contribuye a mejorar los resultados. Del mismo modo, en la Figura 5.6 se puede observar como la adición de H_2O_2 no remueve significativamente el color del efluente. La remoción máxima es del 36% y se alcanza a las 2 horas de reacción al aplicar una dosis de 42 mM de H_2O_2 .

Por otro lado, para medir la eficiencia en la desinfección del agua, se midió la concentración de coliformes fecales a los 5 minutos de reacción y se obtuvieron los siguientes resultados que se muestran en la Figura 5.7.

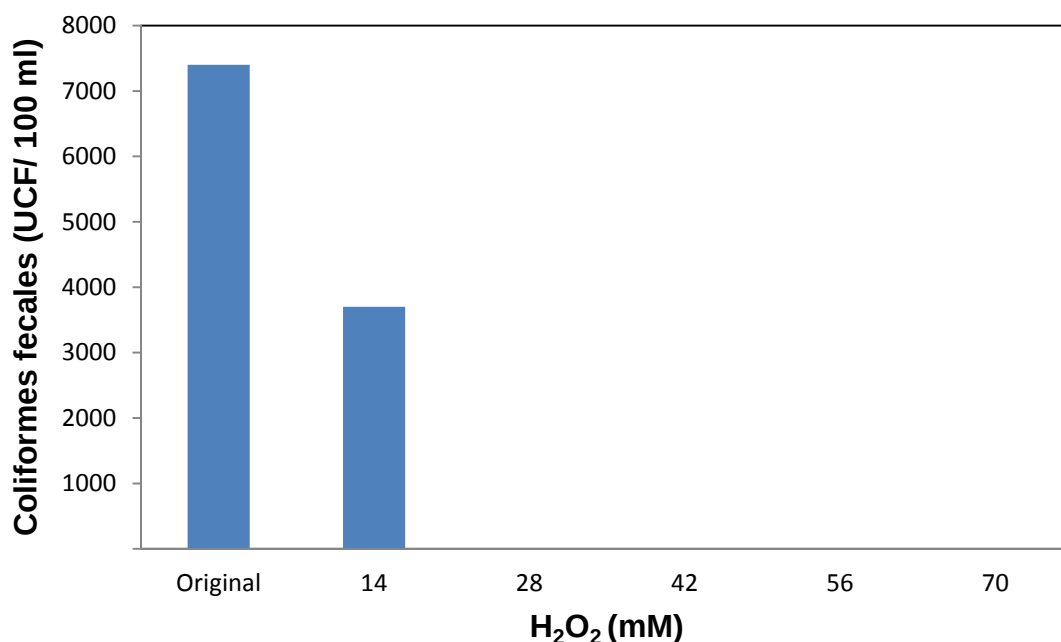


Figura 5.7. Variación de los coliformes fecales a distintas dosis de H_2O_2 después de 5 minutos de reacción; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

La Figura 5.7 muestra que después de 5 minutos luego de adicionar el H_2O_2 , los coliformes fecales se eliminan totalmente para dosis de peróxido de hidrógeno entre 28 y 70 mM. Sin embargo, al utilizar una dosis de 14 mM de H_2O_2 , la velocidad de remoción disminuye; observándose una remoción de coliformes fecales del 50% a los 5 minutos de reacción, y a los 15 minutos de reacción una remoción total de estos. Se realizaron pruebas adicionales con dosis inferiores de 1 y 7 mM de H_2O_2 y se observó la remoción total de coliformes fecales, lo que indica que la adición mínima de este reactivo

oxidante permite la desinfección total del agua. Sin embargo, las dosis entre 1 y 7 mM de H₂O₂ no fueron capaces de reducir el color y el contenido de materia orgánica de forma significativa como se logró con una dosis de 14 mM de H₂O₂.

A partir de estos resultados se puede indicar que la adición de 14 mM de H₂O₂ a pH 3 da lugar a una reducción del 36% y 61% de COT y DQO, respectivamente, sin embargo no se observa una reducción del color significativa.

5.6.2. Efecto de la radiación UV en la reacción de oxidación con H₂O₂

En la bibliografía se indican algunos estudios que muestran que la combinación H₂O₂/UV ($\lambda=254$ nm) puede llegar a decolorar totalmente aguas tinturadas con colorante rojo CL-5B, en un tiempo relativamente corto [8]. Estos estudios han indicado que el H₂O₂/UV es más eficiente que el O₃, radiación UV directa y O₃/ H₂O₂.

La radiación UV ($\lambda<300$ nm) permite acelerar el proceso de oxidación del efluente [9], dado que acelera la velocidad de fotólisis del H₂O₂ e incrementa la velocidad de formación de OH[•]. La formación de radicales hidroxilos se realiza por una división homolítica del enlace O-O del H₂O₂ cuando se utiliza radiación UV con una longitud de onda menor a 300 nm [10] (Ec. 2).



Así mismo se ha encontrado que las moléculas son capaces de absorber energía UV y cambiarse a un estado de excitación, siendo más susceptible a ataques de oxidación [11]. Se ha identificado que variables como, la concentración inicial de color, la concentración de H₂O₂, el tiempo y la intensidad de irradiación UV, pH y alcalinidad son, entre otros factores, los que afectan directamente a la eficiencia y velocidad de degradación de colorantes y materia orgánica [12].

Por otro lado, estudios muestran que la radiación de las lámparas UV de vapor de mercurio pueden alterar el material genético de los organismos vivos (ADN o ARN), destruyendo la habilidad de reproducción de la célula [13]. De esta forma, se puede ver como el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ puede no sólo decolorar el efluente y degradar la materia orgánica presente, sino también permite una eficiente desinfección del efluente a tratar, evitando así el uso de desinfectantes derivados del cloro.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, se realiza un conjunto de pruebas aplicando radiación UV ($\lambda=254\text{ nm}$) y una dosis de 14 mM de H_2O_2 , dado que en el apartado anterior se determinó esta dosis como óptima. El tratamiento se llevó a cabo a pH 3 y temperatura ambiente. En la Figura 5.8 se muestra la variación del color durante la reacciones de oxidación aplicando 14 mM de H_2O_2 con y sin irradiación UV.

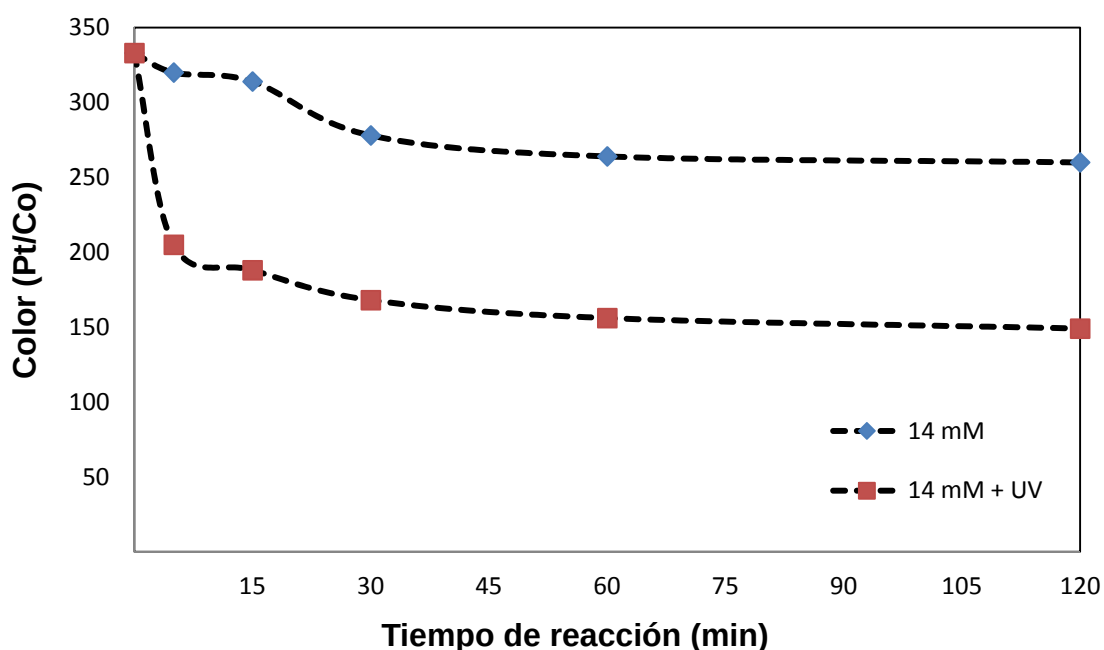


Figura 5.8. Variación del color durante la reacciones con peróxido de hidrógeno con y sin radiación UV, aplicando 14 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Se puede observar como la radiación UV permite incrementar la remoción de color de un 22% (solo 14 mM de H_2O_2) a un 55% (14 mM de H_2O_2

+ UV). Por otro lado, el gráfico indica que la remoción de color máxima se alcanza aproximadamente a los 30 minutos de reacción.

La Figura 5.9 compara la eficiencia en la reducción de la DQO, mineralización y decoloración, con sólo H_2O_2 y con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

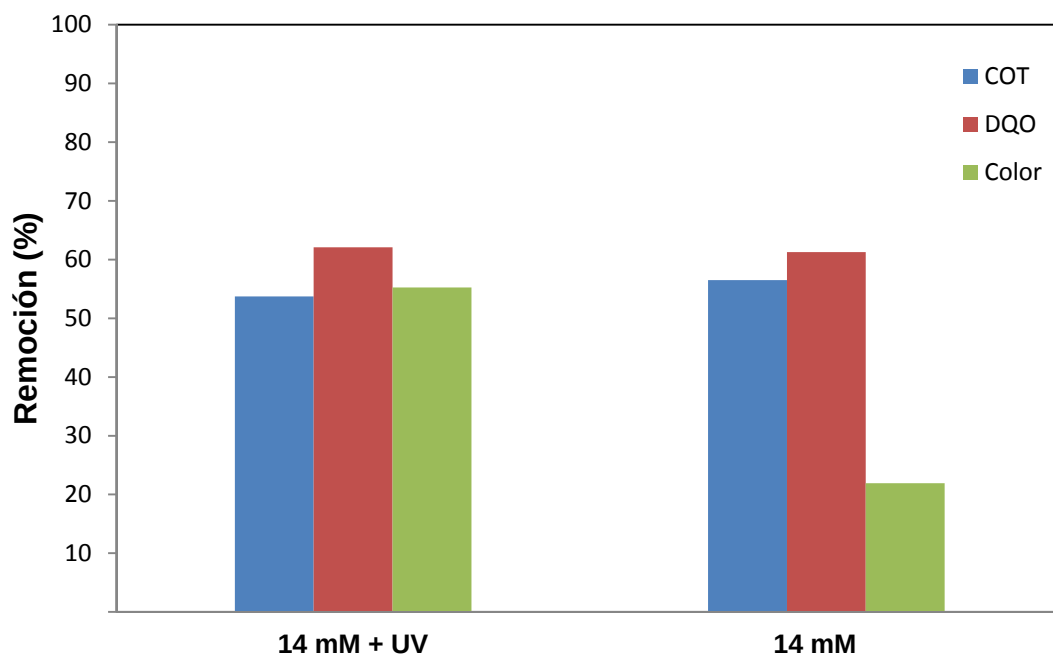


Figura 5.9. Remoción de la DQO, el COT y el color luego de 2 horas de reacción aplicando 14 mM H_2O_2 con y sin radiación UV; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Se puede ver como la radiación no tiene ningún efecto significativo en el incremento de la remoción de materia orgánica pero sí en la decoloración del efluente. Por otro lado, para medir la eficiencia en la desinfección del agua, se midió la cantidad de coliformes fecales, la cual se redujo totalmente a los 5 minutos de reacción con 14 mM de H_2O_2 en presencia de radiación UV; mostrando que la radiación UV incrementa la velocidad de desinfección del efluente.

Es decir este estudio pone de manifiesto que la combinación H_2O_2 con $h\nu$ (λ menor a 300 nm) favorece la reducción del color (aunque no lo elimina totalmente en las condiciones estudiadas), mejora la desinfección pero no modifica la eficiencia de los demás parámetros.

5.6.3. Proceso de Fenton aplicado a efluentes de la industria agropecuaria

Estudios muestran [14] que el uso de Fe (0) de forma sólida pulverizada en medio ácido permite remover el color de efluentes de una industria porcina en un 86%, y la DQO en un 84%. Incluso se ha podido remover compuestos nitrogenados en un 95%, mostrando la eficiencia de las reacciones de Fenton en el tratamiento de este tipo de efluentes.

El tratamiento con reactivos de Fenton ha mostrado ser efectivo en desechos acuosos con composición variable. Su acción oxidante y coagulante aumenta la eficiencia de remoción de contaminantes [15].

Como se ha indicado en el capítulo 2, las reacciones de Fenton se ven influenciadas directamente por variables como: la concentración de H_2O_2 , la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, pH, el tiempo de reacción, la concentración inicial del contaminante, la naturaleza del mismo y la temperatura [16]. En el siguiente apartado, se realizará un estudio del efecto de la concentración de H_2O_2 en la mineralización de los compuestos orgánicos presentes en el efluente de granjas porcinas y en la decoloración del mismo manteniendo constante la concentración de hierro. Posterior a este estudio y determinando la dosis óptima de H_2O_2 , se procederá a determinar el efecto de la temperatura en la eficiencia de las reacciones de Fenton. Todas las pruebas se realizarán a pH 3, dado que en diversos estudios [17-19] se ha demostrado que este pH es el ideal para que las reacciones de Fenton se lleven a cabo.

5.6.3.1. Determinación de la dosis de H_2O_2

La efectividad de las reacciones de Fenton en la desinfección de aguas residuales ha sido estudiada, por la remoción de coliformes fecales en aguas residuales domésticas, mostrando eliminar el 100% de estos patógenos, al aplicar dosis mínimas de H_2O_2 y Fe(II), de 6 mM y 0.2 mM, respectivamente [20]. Las reacciones de Fenton aplicando una dosis óptima de los reactivos H_2O_2 y Fe(II), han permitido desactivar bacterias como E. coli al minuto de reacción [21]. La determinación de la dosis de H_2O_2 es de suma importancia

cuando se trata de efluentes industriales de composición variable. Generalmente, se parte de una concentración inicial de H_2O_2 en relación a la carga orgánica inicial del efluente a tratar. Estudios con efluentes vacunos [22] recomiendan una relación molar mínima de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}]_0$ y $[\text{Fe}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1 y 0.05, respectivamente. Como parte de esta investigación se realizaron pruebas variando la relación de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}]_0$ de 1 y 2, que corresponde a 14 y 28 mM de H_2O_2 . En el apartado anterior, se demostró que dosis mayores a 28 mM de H_2O_2 no presentan diferencia significativa en la eficiencia de remoción de contaminantes. En este estudio la dosis de Fe(II) utilizada fue la correspondiente a una relación molar de $[\text{Fe}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 0.05 siguiendo las indicaciones bibliográficas [22], lo cual implicó una concentración de Fe(II) de 0.7mM.

En las Figuras 5.10 - 5.12 se muestra el efecto del tratamiento de Fenton en el COT, DQO y color de las aguas de la industria porcina.

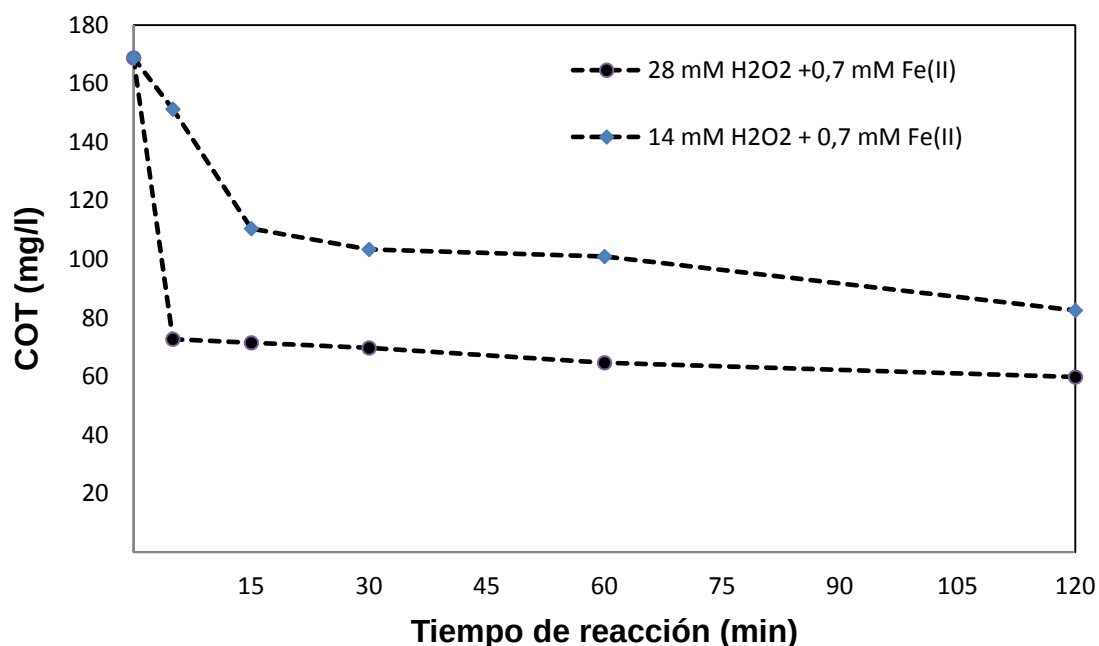


Figura 5.10. Variación del COT durante las reacciones de Fenton aplicando 14 y 28 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 0.7 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

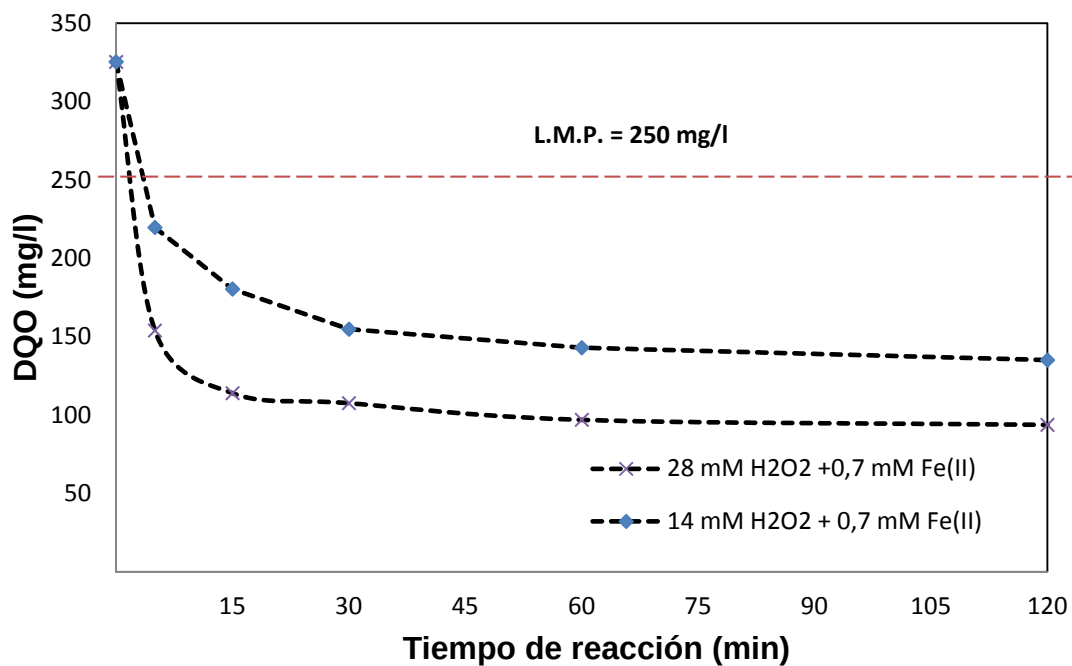


Figura 5.11. Variación de la DQO durante las reacciones de Fenton aplicando 14 y 28 mM H₂O₂ y manteniendo una dosis de 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.

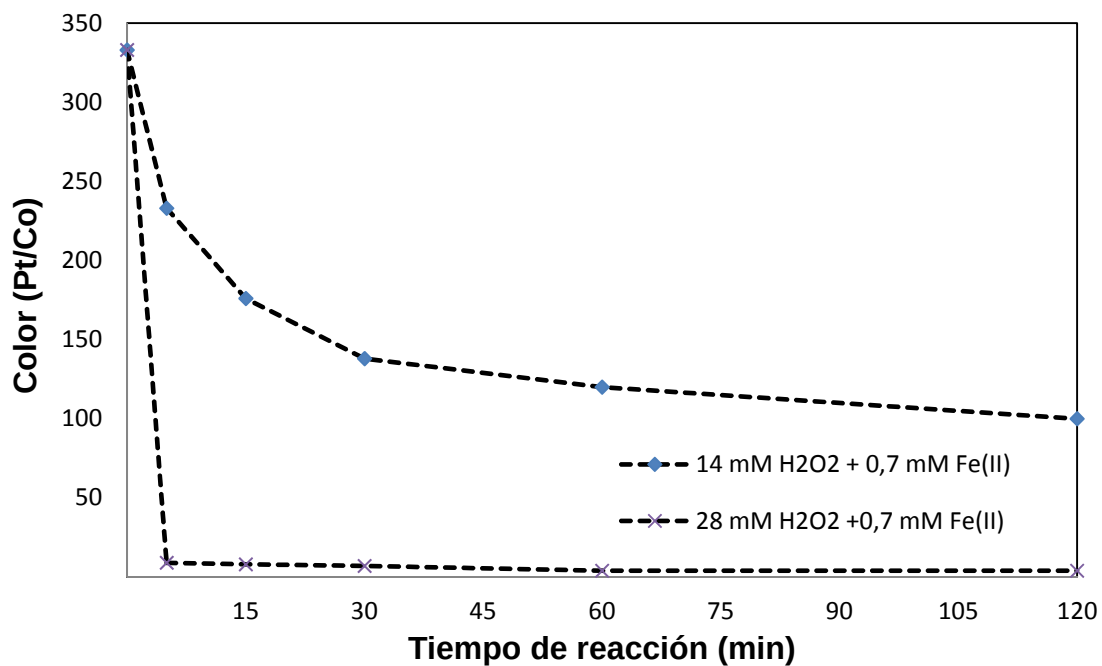


Figura 5.12. Variación del color durante las reacciones de Fenton aplicando 14 y 28 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.

Se puede observar como un incremento de la dosis de H₂O₂ permite mejorar no sólo la eficiencia de remoción de COT de 51% a 64%, sino también incrementar la velocidad de reacción. A los 5 minutos las reacciones de Fenton,

aplicando una dosis de 28 mM de H_2O_2 y 0.7 mM de Fe(II) prácticamente han llegado a condiciones de equilibrio, mientras que las condiciones cambian al trabajar con una dosis de 14 mM y 0.7 mM de Fe(II) , donde las condiciones de equilibrio se alcanzan a los 30 minutos de reacción, con una eficiencia de mineralización menor.

En la Figura 5.11 se observa que al aplicar una dosis de 28 mM de H_2O_2 , la remoción de DQO máxima del 65% se alcanza a los 15 minutos de reacción, mientras que al reducir a la mitad la dosis de H_2O_2 , la misma remoción se alcanza a las 2 horas de reacción. Sin embargo, se puede ver que en ambos casos, a los 5 minutos de reacción se logra disminuir el DQO por debajo del límite permisible de la norma regulatoria ecuatoriana a la cual está sujeta la industria.

En la Figura 5.12 se observa la cinética de decoloración del efluente de la industria agropecuaria, el cual originalmente tiene un color equivalente a 333 Pt/Co. Se puede observar que la remoción total de color (97.3%) se da prácticamente a los 5 minutos de reacción, para una dosis de 28 mM de H_2O_2 y 0.7 mM de Fe(II) , mientras que para una dosis de 14 mM de H_2O_2 y 0.7 mM de Fe(II) la remoción máxima alcanzada es de 70% a las dos horas de reacción. Por lo establecido se concluye que un incremento de la dosis de H_2O_2 permite aumentar la eficiencia de remoción de color para el efluente de la industria agropecuaria.

Por otro lado, se encontró, como era de esperar, que hubo una eliminación total de coliformes fecales en la muestra para ambos tratamientos a los 5 minutos de reacción.

Este estudio ha puesto de manifiesto que las reacciones de Fenton con una concentración inicial de 14 mM de H_2O_2 y 0.7 mM de Fe^{2+} no mejora los resultados de reducción de la DQO y COT obtenidos con sólo H_2O_2 pero sí elimina totalmente el color. Por tanto se puede deducir que la decoloración de la muestra en este caso no implica la oxidación o mineralización de los compuestos responsables del color. Por otro lado, la biodegradabilidad

(DBO₅/DQO) incrementó de 0.31 a 0.58 por el tratamiento de Fenton al aplicar 14 mM de H₂O₂ y 0.7 mM Fe(II) lo que sugiere aplicar un post tratamiento con filtros biológicos.

5.6.3.2. Determinación de la dosis de Fe(II)

La eficiencia de las reacciones de Fenton está controlada primordialmente por la concentración del catalizador Fe(II) y la composición del medio acuoso, dado que existen agentes que tienden a formar complejos con el Fe(II), como los fosfatos, formaldehído, ácido cítrico, entre otros [23]. Esto muestra la necesidad de estudiar el comportamiento de las reacciones de Fenton a diferentes concentraciones de Fe(II), dado que el efluente de industria agropecuaria tiene algunos componentes que pueden formar complejos con el Fe(II) afectando directamente a la eficiencia de la reacción. Por esto es necesario definir el rango en que se van a realizar las pruebas de tratamiento. La dosis de Fe(II) utilizada en el apartado anterior mostró tener una alta eficiencia, sin embargo se realizarán pruebas disminuyendo y aumentando la concentración de Fe(II) con respecto a la concentración de 0.7 mM de Fe(II). Las relaciones molares $[Fe]/[COT]_0$ que se van a estudiar se muestra en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Relaciones $[Fe]/[COT]_0$ para la determinación óptima de Fe(II) en las reacciones de Fenton.

No. Prueba	$[Fe]/[COT]_0$	[Fe] (mM)
1	0.01	0.14
2	0.05	0.7
3	0.1	1.4

En la Figura 5.13 se muestran los resultados obtenidos con las diferentes concentraciones de Fe²⁺.

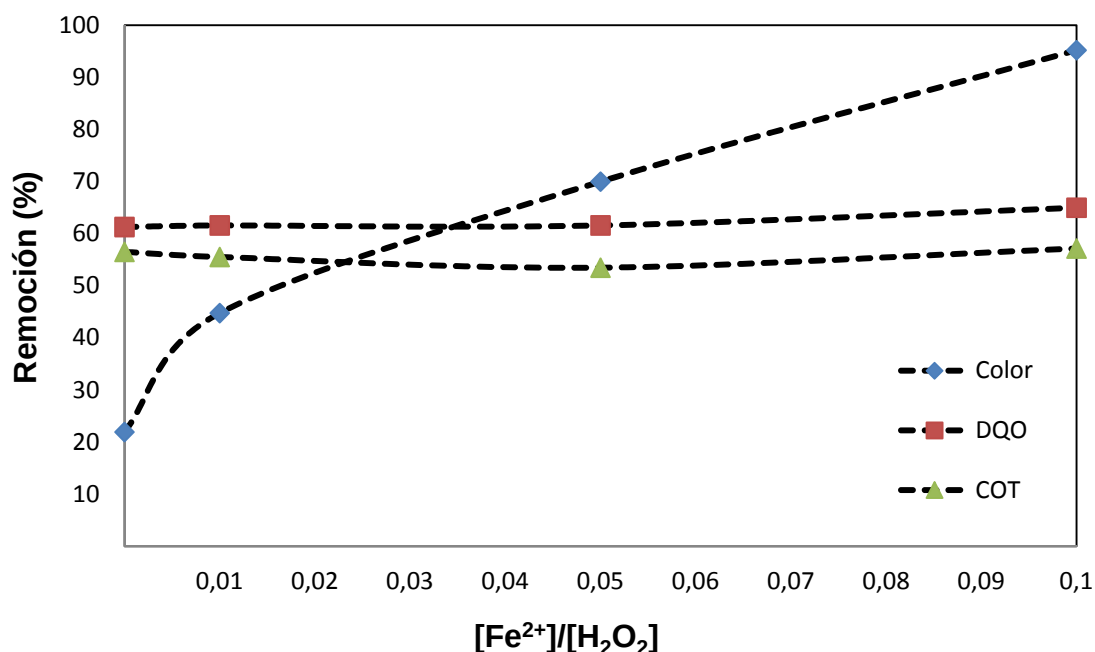


Figura 5.13. Remoción del color, la DQO y el COT luego de 2 horas de reacción aplicando 14 mM H_2O_2 y variando la relación $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ en 0, 0,01, 0,05 y 0,1; pH 3, $T=25^{\circ}C$.

Se observa como el incremento de la concentración de Fe(II) de 0,7 mM a 1,4 mM permite aumentar la remoción de color de 70% a 95,2%, mas no la remoción de materia orgánica. La relación molar $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ que muestra ser la óptima para la decoloración total del efluente corresponde a 0,1. En la Figura 5.14 se comparan las cinéticas de decoloración para las relaciones molares $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ que van desde 0 a 0,1.

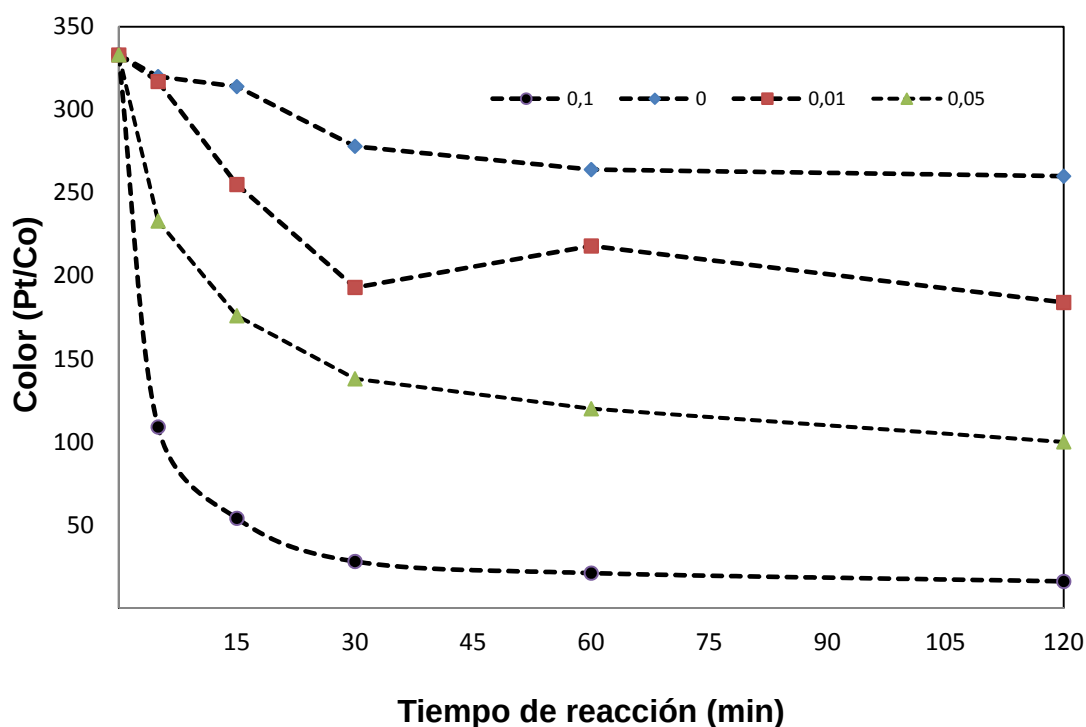


Figura 5.14. Variación del color durante las reacciones de Fenton aplicando 14 mM H_2O_2 y variando la relación $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ en 0, 0,01, 0,05, 0,1; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

El gráfico muestra que la remoción de color resulta ser sumamente rápida para una relación $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 0,1, dado que a los 5 minutos de reacción se tiene una decoloración total del efluente. Otros autores [24] han observado que concentraciones menores a 0,45 mM de Fe(II) pueden requerir un tiempo de reacción prolongado (10 a 24 horas) para la producción de $\text{OH}^\cdot$, lo cual se verifica con las pruebas realizadas en este estudio, donde una concentración de 0,14 mM de Fe(II) no afecta significativamente la decoloración de la muestra a las 2 horas de reacción.

Se realizaron estudios sobre el efecto que tenía agregar solo el sulfato ferroso heptahidratado a pH 3 durante 2 horas, con el fin de determinar si este incide en la remoción de color que se observa en las reacciones de Fenton. Los resultados mostraron que solo con Fe(II) la remoción de color alcanzada fue del 18%. Esto confirma que efectivamente es necesaria la acción combinada del

peróxido de hidrógeno y el Fe(II). En las Figuras 5.15 y 5.16 se muestran los valores de la DQO y COT en función de la concentración de Fe^{2+} utilizada.

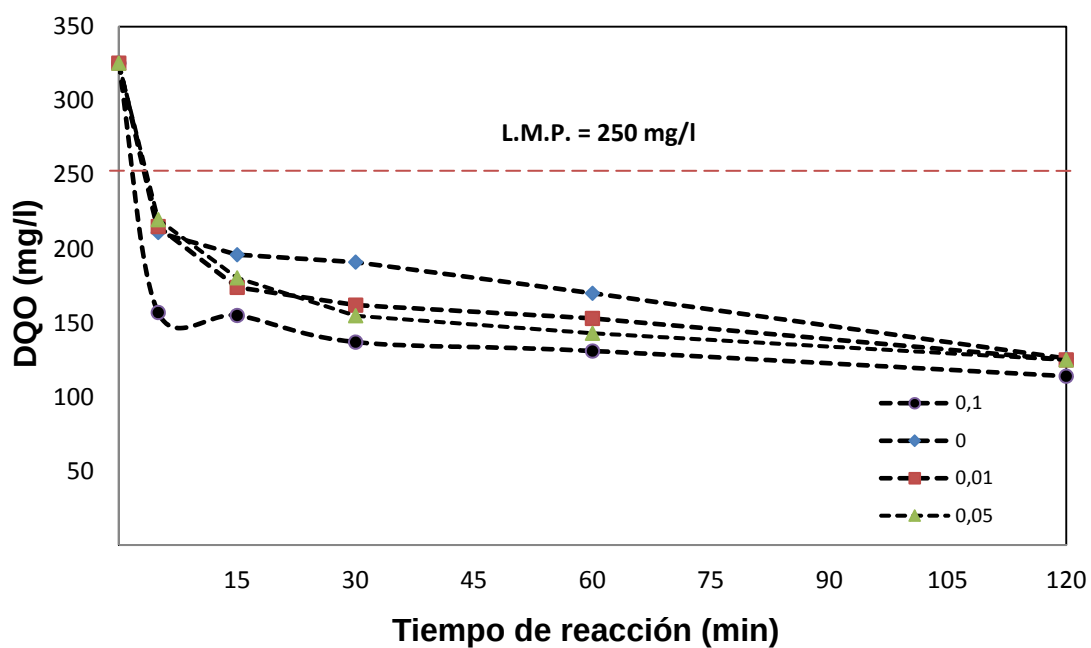


Figura 5.15. Variación de la DQO durante las reacciones de Fenton aplicando 14 mM H_2O_2 y variando la relación $[\text{Fe(II)}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ en 0, 0.01, 0.05, 0.1; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

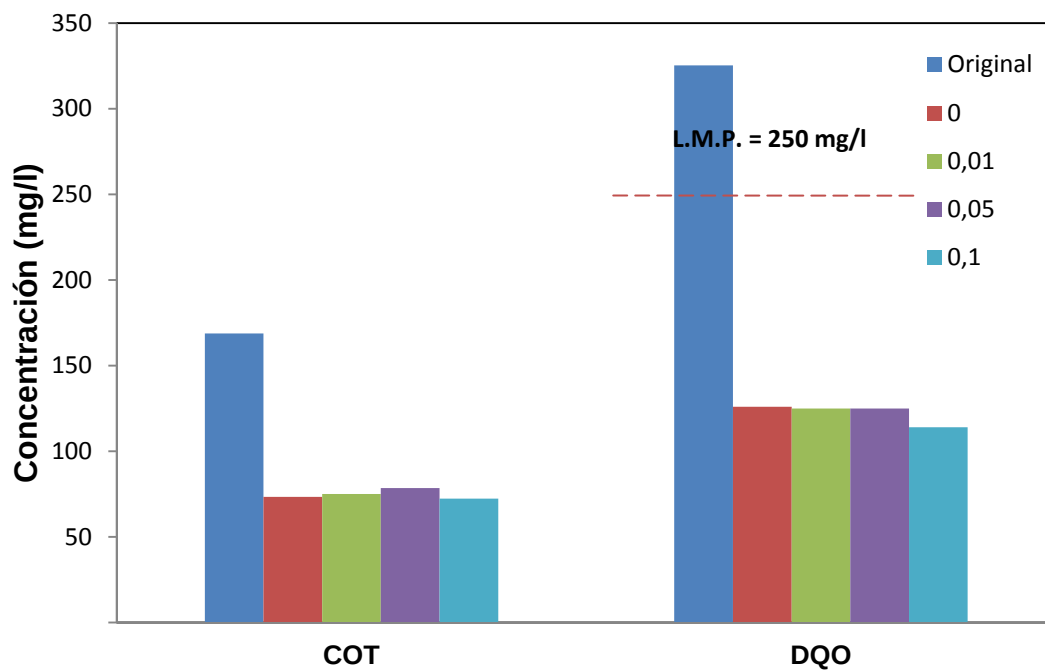


Figura 5.16. Variación del COT y la DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 14 mM H_2O_2 y variando la relación $[\text{Fe(II)}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ en 0, 0.01, 0.05, 0.1; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Tal como se puede observar con la adición de Fe^{2+} se acelera el proceso de oxidación aunque el porcentaje de reducción de los parámetros COT y DQO es igual que sin el metal. La disminución de la dosis de Fe(II) de 0.7 a 0.14 mM, no disminuyó la velocidad de desinfección del agua, debido a que se encontró nuevamente una disminución total de los coliformes fecales presentes a los 5 minutos de reacción.

5.6.3.3. Efecto de la temperatura en las reacciones de Fenton

La temperatura ejerce un fuerte efecto en la degradación de compuestos orgánicos [25], así se ha puesto de manifiesto en pruebas realizadas aplicando reactivos de Fenton a una solución de nitrobencono [26]. Los estudios indicados [26] muestran que un incremento de la temperatura de 25°C a 45°C permite aumentar considerablemente la constante cinética de pseudo primer orden de 0.2 a $5.03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Por otro lado, se han realizado estudios de parámetros cinéticos, modelando el comportamiento de las reacciones de Fenton con el aumento de la temperatura siguiendo la ecuación de Arrhenius, donde se relaciona la energía de activación con la temperatura [27], demostrando efectivamente que la velocidad de las reacciones de Fenton incrementa con temperaturas que llegan hasta 70°C .

En este trabajo se han realizado estudios variando la temperatura de reacción de 30°C a 70°C , con el fin de determinar si existe un efecto en la eficiencia de remoción de contaminantes. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.17. Durante la primera hora de reacción, la cinética de reacción es mucho mayor a 70°C en comparación con las demás temperaturas. A los 15 minutos de reacción por ejemplo, se muestra que la remoción de COT está alrededor del 35% para temperaturas de reacción de 25°C a 40°C , mientras que a 70°C se alcanza una remoción de 50% en el tiempo dado. A las dos horas de reacción sin embargo se muestra que, independientemente de la

temperatura de reacción, todas alcanzan una remoción final que está entre el 51% al 56%.

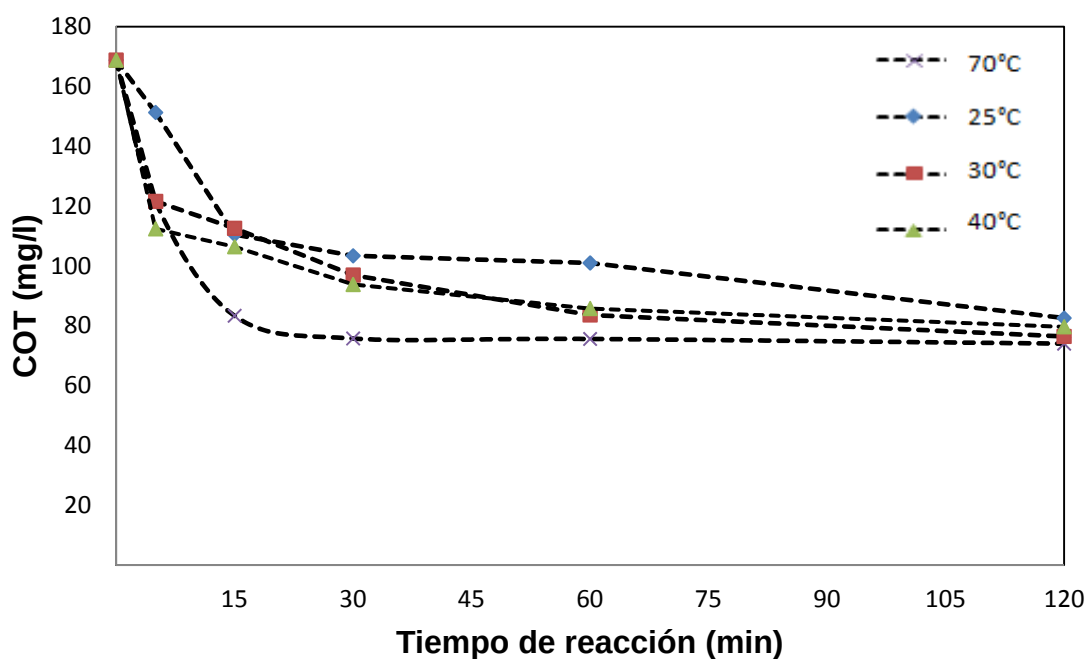


Figura 5.17. Variación del COT durante las reacciones de Fenton aplicando 14 mM H_2O_2 y 0.7 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$, 30°C , 40°C y 70°C .

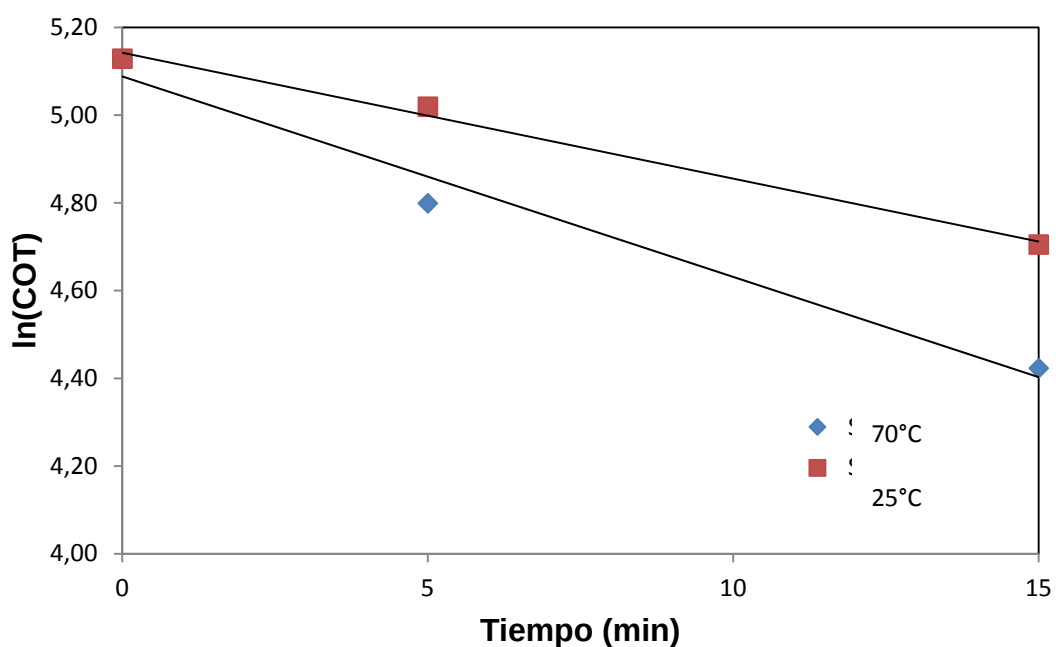


Figura 5.18. Cinética de pseudo primer orden del COT durante las reacciones de Fenton aplicando 14 mM H_2O_2 y 0.7 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$ y 70°C .

La relación cinética para la remoción de materia orgánica se realizará dentro de los primeros 15 minutos de la reacción donde ésta llega prácticamente al equilibrio según se observa en la Figura 5.17. Las constantes cinéticas calculadas gráficamente por la Figura 5.18, ajustando las reacciones a pseudo primer orden, son 2.8 y $7.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, para temperaturas de 25°C y 70°C , respectivamente.

A continuación se realiza una relación matemática entre la remoción de COT y la temperatura de reacción a los 30 minutos de reacción donde prácticamente las reacciones han llegado a un estado estable. La Figura 5.19 muestra una relación lineal, que permitiría predecir la remoción de COT para temperaturas entre 25°C y 70°C , dado que según muestra la correlación, a los 30 minutos de reacción se incrementará la remoción de COT en 0.35% por cada grado centígrado que se incrementa.

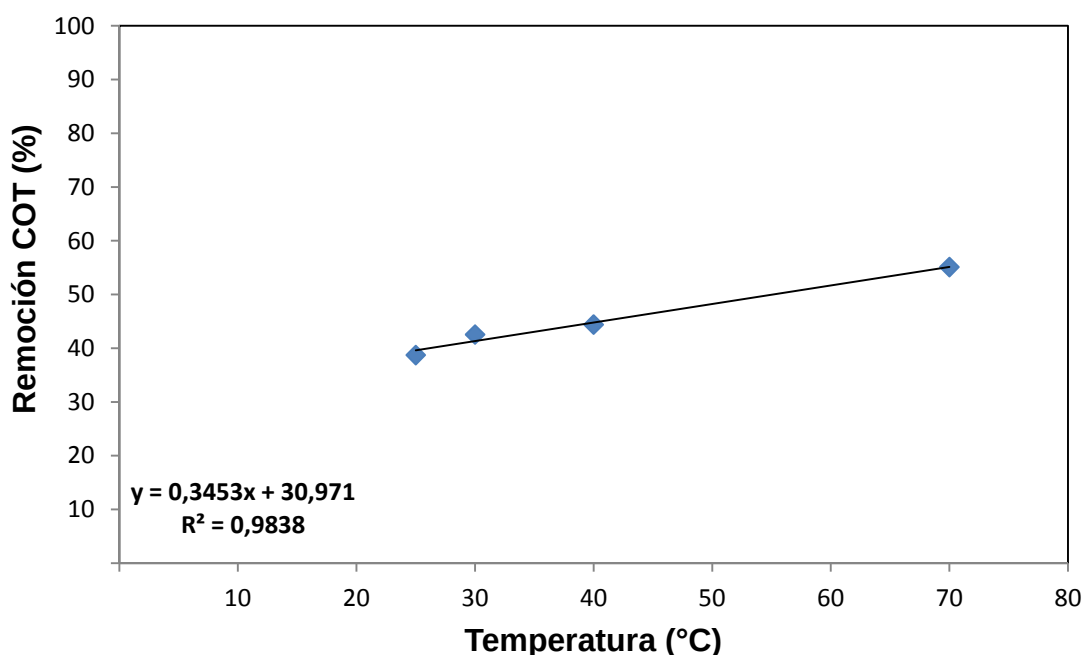


Figura 5.19. Correlación lineal entre el porcentaje de remoción del COT y la temperatura de reacción luego de 30 minutos de reacción aplicando $14 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ y 0.7 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$, 30°C , 40°C y 70°C .

En la Figura 5.20 se presenta la variación de la DQO durante las reacciones de Fenton aplicando 14 mM de H_2O_2 y 0.7 mM de Fe(II) a 25°C y

70°C, mientras que la Figura 5.21 muestra los niveles de COT, DQO y color luego de 2 horas del tratamiento de Fenton a distintas temperaturas.

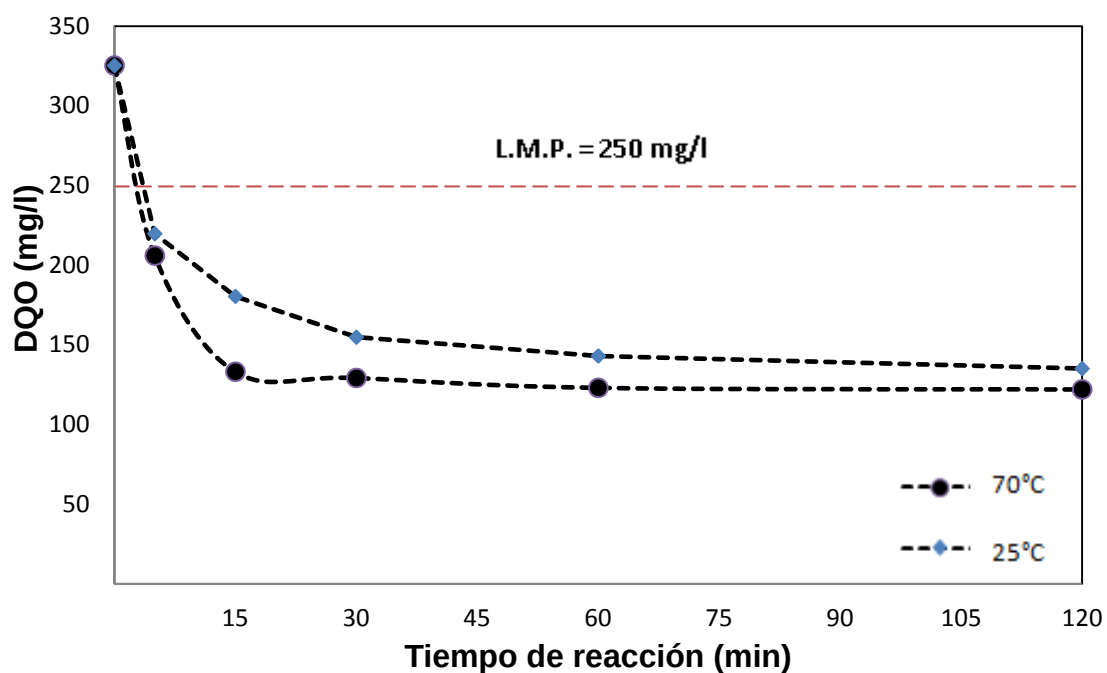


Figura 5.20. Variación de la DQO durante las reacciones de Fenton aplicando 14 mM H_2O_2 y 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C y 70°C.

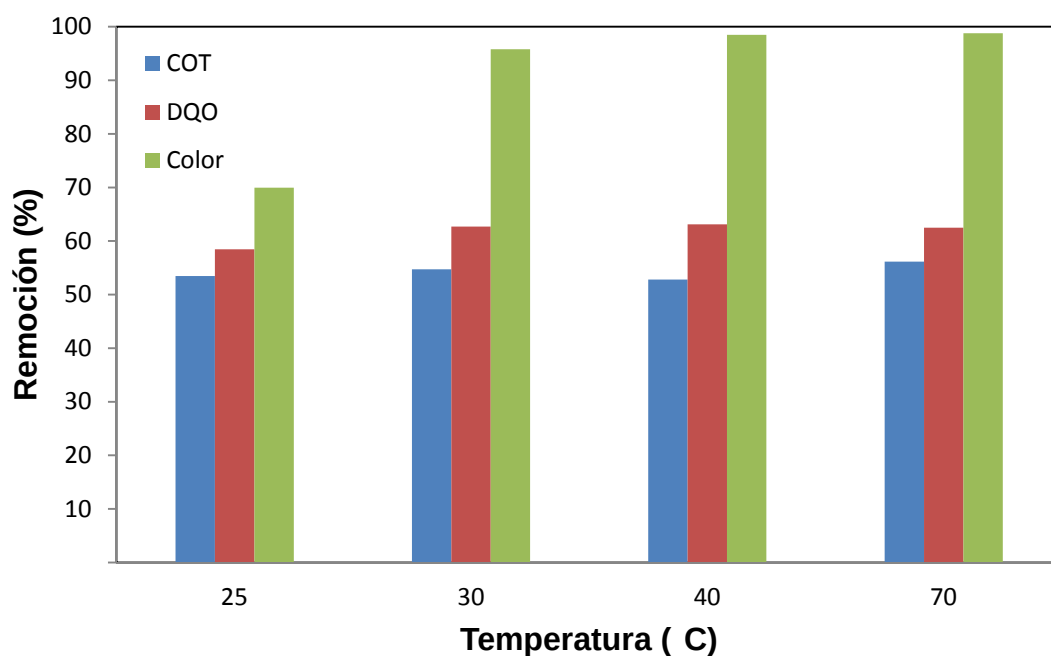


Figura 5.21. Remoción del COT, la DQO y el color luego de 2 horas de reacción aplicando 14 mM H_2O_2 y 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C, 30°C, 40°C y 70°C.

Las remociones de la DQO y el COT no se ven influenciadas significativamente por un aumento de temperatura, ya que ambos incrementan en un 4% (Figura 5.21). La remoción de color aumenta más del 30% al incrementar la temperatura de 25°C a 30°C. La Figura 5.22 muestra el aspecto de las muestras en función de los diferentes tratamientos utilizados. Tal como se puede observar en las condiciones indicadas sólo con 14 mM de H_2O_2 y 0.7 mM de Fe^{2+} a 30°C se alcanza la decoloración total de la muestra.

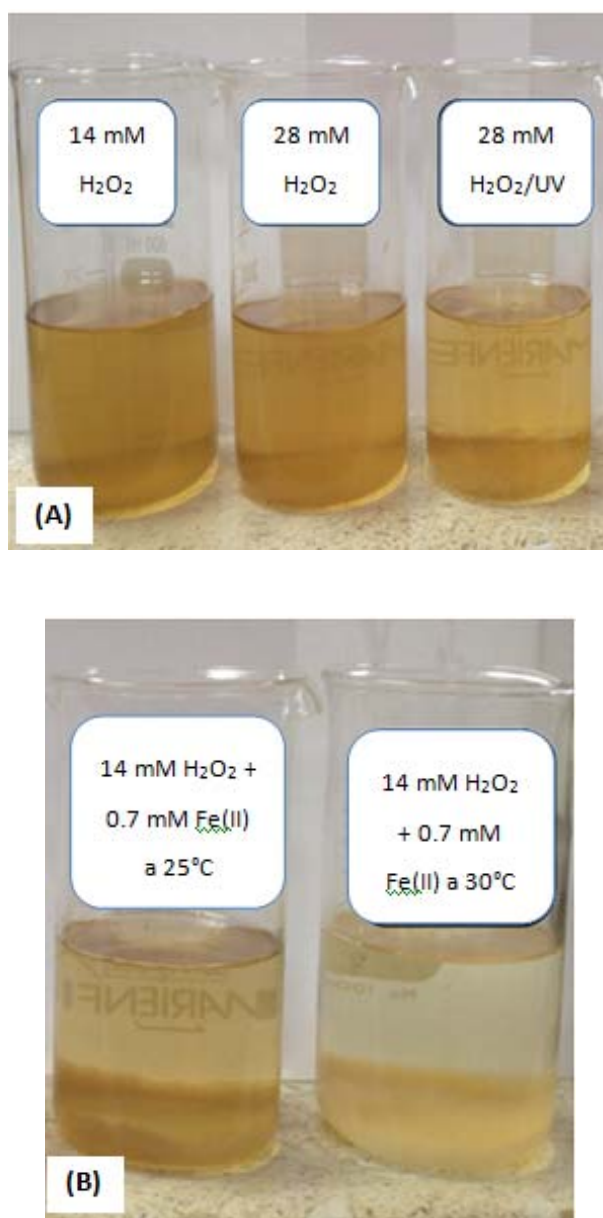


Figura 5.22. Aspecto de las muestras luego de 2 horas de reacción aplicando: a) 14 y 28 mM H_2O_2 y 28 mM H_2O_2 con UV; pH 3, T=25°C; b) 14 mM H_2O_2 y 0.7 mM $\text{Fe}(\text{II})$; pH 3, a T=25°C y 30°C.

5.6.4. Proceso de foto-Fenton

Se ha comprobado por varios estudios [28, 29] que la radiación UV mejora la eficiencia de las reacciones de Fenton, sin embargo su alto costo reduce las posibilidades de ser utilizado a mayor escala para el tratamiento de efluentes industriales. Por otro lado, las reacciones fotoquímicas permiten mejorar el índice de biodegradabilidad de las aguas residuales que contienen compuestos recalcitrantes [30]. También se ha puesto de manifiesto que la velocidad de decoloración logra ser mejorada por el proceso de foto-Fenton. Estudios muestran [31] que en una solución tinturada con amarillo brillante, se alcanza un 99% de remoción de color en 5 minutos por el proceso de foto-Fenton, mientras que para el proceso de Fenton en 20 min.

A continuación, se realizará un estudio del efecto de la radiación UV en las mejores condiciones obtenidas anteriormente (14 mM de H_2O_2 y 0.7 mM de Fe(II) , pH 3, a 25°C), en donde se incrementó el índice de biodegradabilidad hasta 0.6. De esta forma se verificará si la radiación UV puede mejorar la decoloración del efluente, haciendo innecesario el incremento de temperatura a 40°C . Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.23, donde se compara la cinética de remoción de COT de los procesos de Fenton y foto-Fenton.

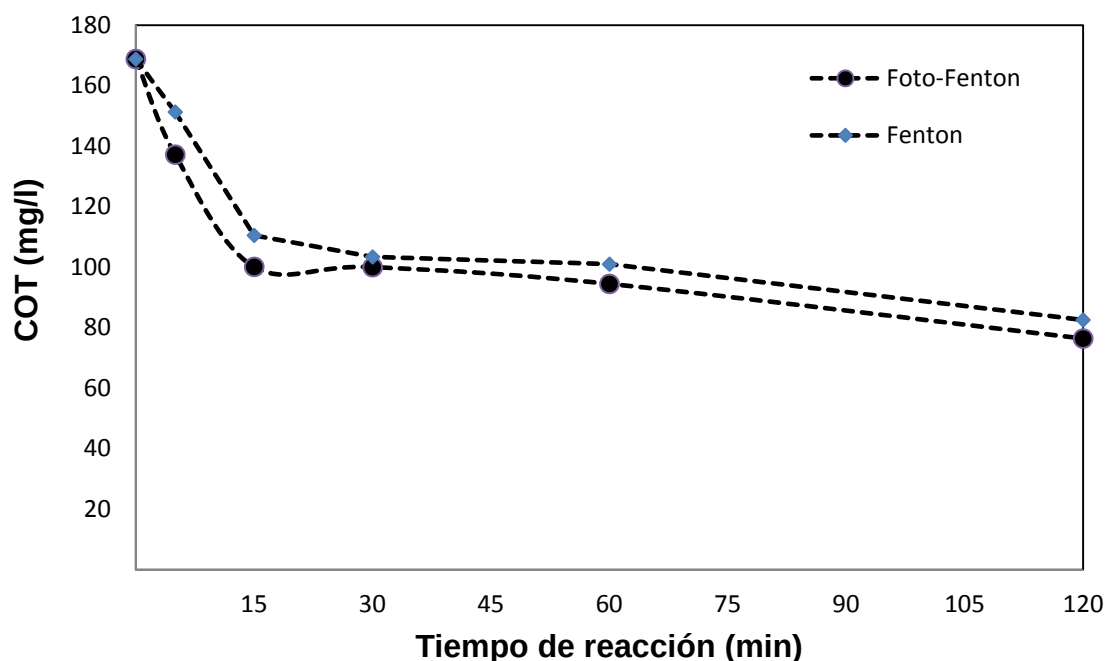


Figura 5.23. Variación del COT durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton (UV= 254 nm) aplicando 14 mM H_2O_2 y 0.7 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Se observa que no existe diferencia significativa en la velocidad de mineralización de la materia orgánica entre los procesos de Fenton y foto-Fenton a 14 mM de H_2O_2 y 0.7 mM de Fe(II) . A los 5 minutos de reacción es donde existe mayor diferencia en la remoción de COT, el proceso de foto-Fenton alcanza 151 ppm mientras que el proceso de Fenton 137 ppm, empezando con una concentración de 168.8 siendo aún ésta no significativa.

En la Figura 5.24 se observa un comportamiento similar a la remoción de la DQO, sin embargo la remoción máxima de la DQO se alcanza prácticamente a los 15 minutos en las reacciones de foto-Fenton, mientras que en las reacciones de Fenton el equilibrio se alcanza a los 30 minutos aproximadamente.

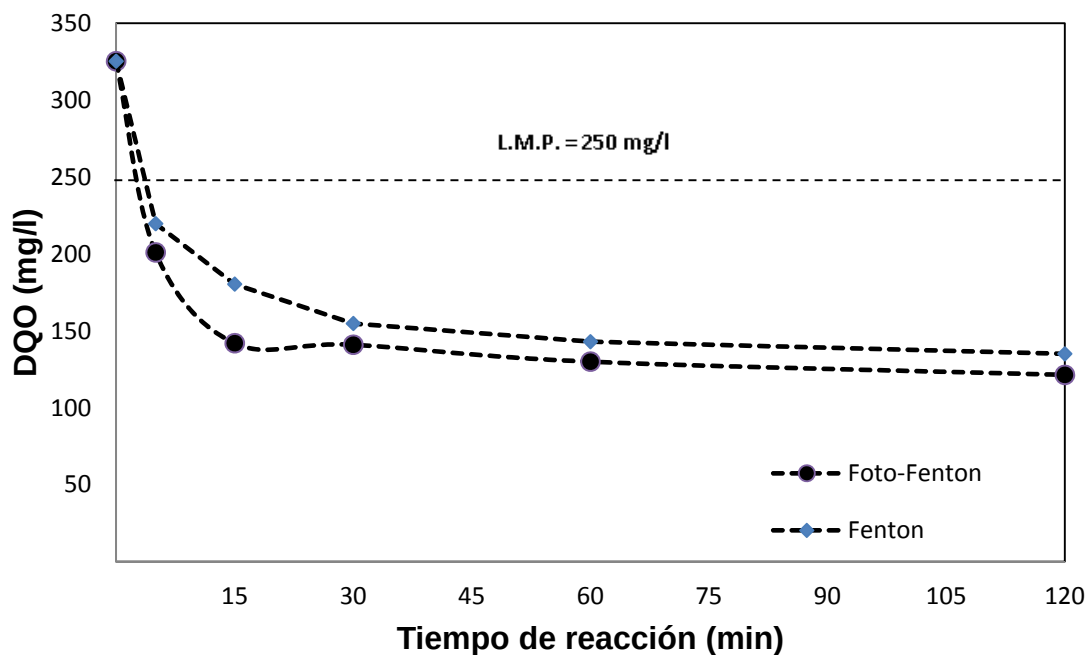


Figura 5.24. Variación de la DQO durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton (UV= 254 nm) aplicando 14 mM H₂O₂ y 0.7 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.

En la Figura 5.25 se observa la cinética de decoloración del efluente de la industria agropecuaria, el cual prácticamente pasa de tener un color marrón naranja (333 Pt/Co), hasta quedar prácticamente clarificado a los 5 minutos de reacción (<50 Pt/Co). Estos resultados junto con los obtenidos a temperaturas mayores a 25°C ponen de manifiesto la importancia de la reacción observada en la Ec. 3, la cual es endotérmica y recupera el Fe²⁺ para la reacción de Fenton inicial [32]



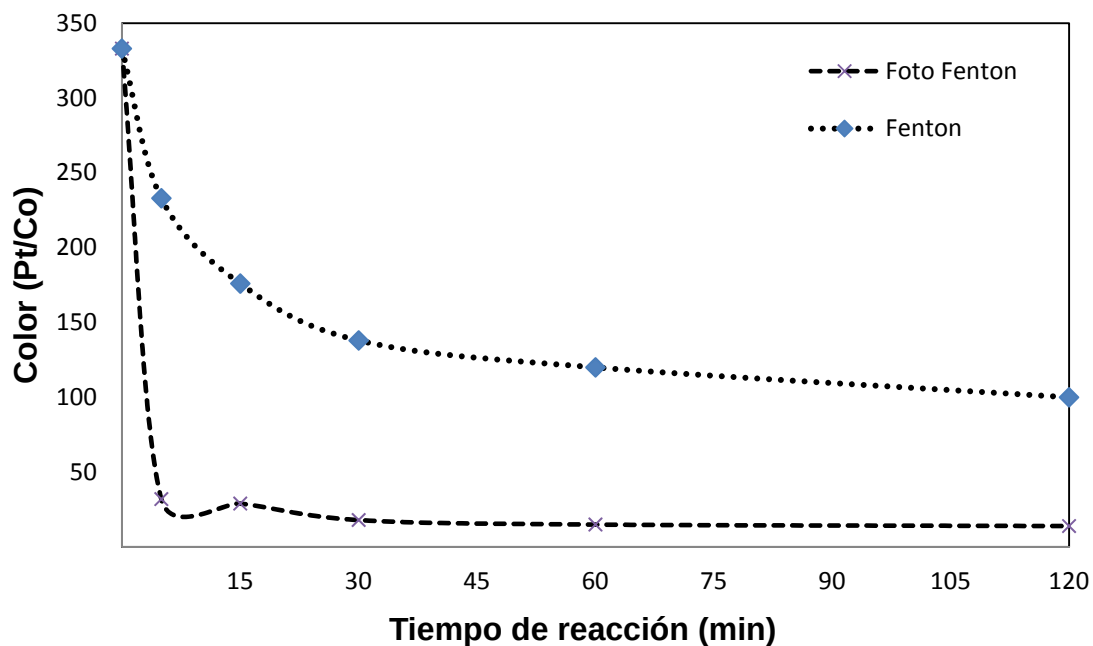


Figura 5.25. Variación del color durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton (UV= 254 nm) aplicando 14 mM H_2O_2 y 0.7 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

En la Figura 5.26 se comparan las reacciones de Fenton y foto-Fenton, y tal como se puede observar, la remoción de color es mucho más significativa en el tratamiento de foto-Fenton que la reducción de COT. Por otro lado, a las dos horas de reacción no existe diferencia significativa de la eficiencia de remoción de materia orgánica entre los procesos de Fenton y foto-Fenton. Se concluye entonces que la radiación UV tiene un efecto significativo en la disminución de color en el efluente de las industrias agropecuarias.

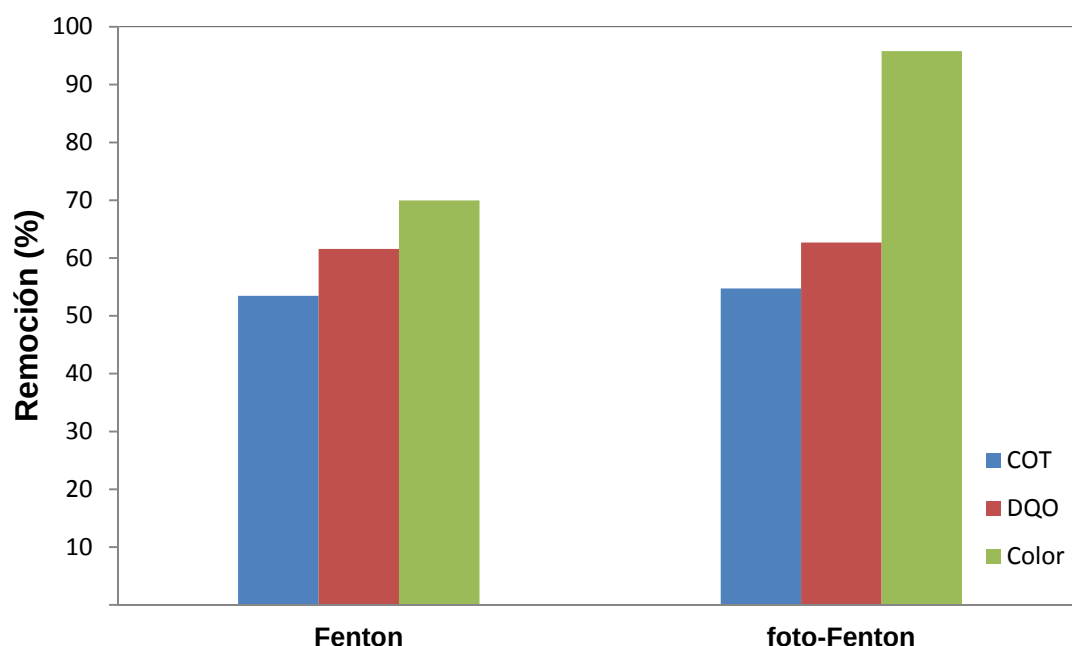


Figura 5.26. Remoción del COT, la DQO y el color luego de 2 horas de las reacciones de Fenton y foto-Fenton (UV=254 nm) aplicando 14 mM H_2O_2 y 0.7 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

5.7. Análisis de lodos generados en las reacciones de Fenton

Luego de neutralizar a pH 7 la muestra tratada como etapa final del tratamiento de Fenton, se generaron alrededor de 0.180 kg de lodos por cada m^3 de agua tratada con 14 mM de H_2O_2 y 0.7 mM de Fe(II) a 40°C . Con el fin de determinar la corrosividad de los lodos, se colocaron 100 ml de lodos en 3 vasos de plástico. Los ensayos se realizaron en laboratorio a temperatura ambiente.

Tabla 5.5. Ensayos de corrosividad en lodos generados en las reacciones de Fenton aplicadas al efluente de la industria agropecuaria.

	Cobre	Zinc	Hierro
Masa Inicial (g)	29,2358	12,7167	10,5978
Masa Final (g)	29,1781	12,6795	10,5350
Superficie de la placa (cm^2)	23,22	65,12	55,88
Densidad del metal (g/cm^3)	8960	7140	7870
Tiempo (h)	120	120	120

Velocidad de corrosión (mm/año)	0.00002	0.00006	0.00001

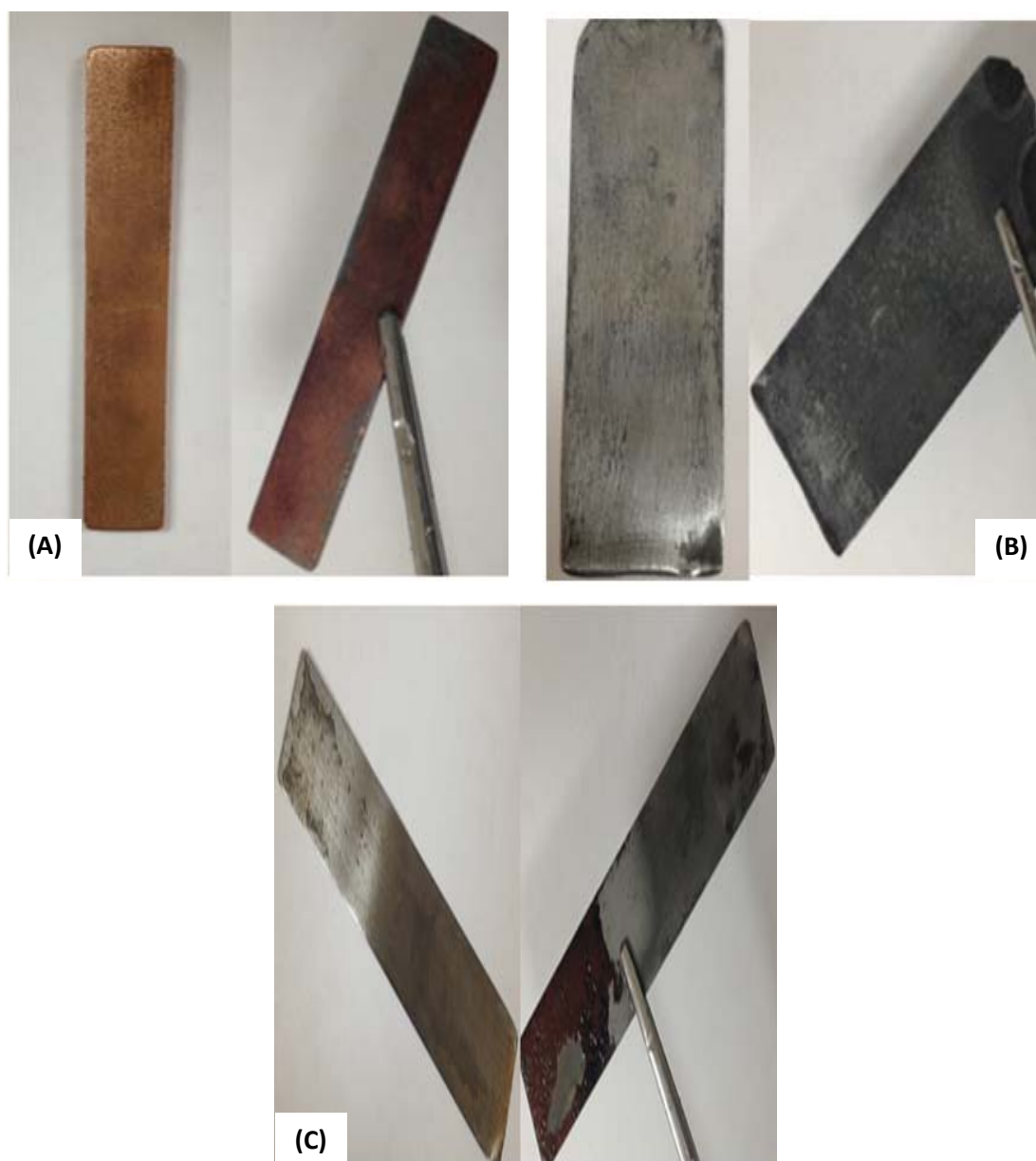


Figura 5.27. Aspecto de las láminas empleadas en la prueba de corrosividad: a) cobre, b) zinc, y c) hierro; antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo con lodos generados en las reacciones de Fenton.

Se realizaron pruebas de reactividad con el lodo generado en las reacciones de Fenton. Se tomó un 1 gramo de cada muestra y se colocó en dos vidrios reloj por separado. Se añadió 1 ml de NaOH 1M y 1 ml de H₂SO₄ 1M. Tal como se muestra en la Figura 5.28, al entrar en contacto tanto el ácido

como la base en los lodos generados por las reacciones de Fenton, no se observó ningún tipo de burbujeo ni desprendimiento de humos.

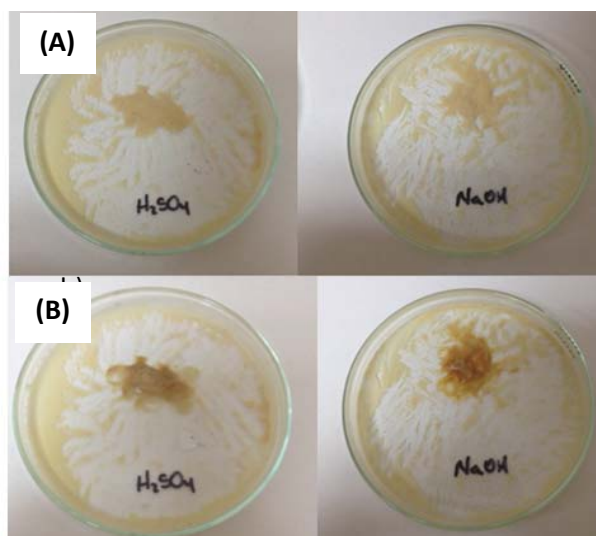


Figura 5.28. Lodos generados por las reacciones de Fenton durante la prueba de reactividad: a) antes de agregar NaOH y H_2SO_4 y b) después de agregar NaOH y H_2SO_4 .

Así mismo, por los ensayos realizados se llega a la conclusión de que los lodos generados no son tóxicos, ni explosivos ni inflamables. Sin embargo la presencia de Fe(II) en los lodos puede afectar directamente a la toxicidad de los mismos.

5.8. Tratamiento con filtros biológicos

Como se ha indicado en el capítulo 2, los filtros biológicos permiten remover por adsorción y degradación diferentes contaminantes. Este método resulta ser mucho más económico y eficiente para la remoción de ciertos contaminantes. El lecho del filtro a base de desechos propios de la agricultura, resulta ser de bajo costo, amigable con el medio ambiente y se considera como recursos renovables. Se han realizado estudios de la capacidad de adsorción de diversos materiales orgánicos como la cascara de naranja [33], la cáscara de la pepa de mango [34], el tallo de la piña [35], los desperdicios del racimo de coco [36], las semillas de calabaza [37], los desechos de la planta de algodón.

La palmera datilera es un cultivo importante en Arabia Saudita y ocupa un gran porcentaje de tierras cultivadas. Diversos estudios han comprobado la capacidad de adsorción que presenta el tronco de la palmera datilera (*Phoenix canariensis*) para diversas sustancias consideradas como tóxicas como el Plomo (II) [38], incluso la fibra del tronco de palmera, es capaz de remover colorantes como el *violeta cristal* de una solución acuosa [39].

Otra especie que se ha estudiado es la fibra del árbol de balsa (*Ochroma pyramidale*), el cual crece primordialmente en países de América Central y del Sur, debido al clima subtropical que posee. Ecuador, es el principal productor de esta balsa, en la provincia del Guayas se produce el 95% de la cosecha mundial [40]. Esta madera se utiliza básicamente para la artesanía, la marquetería, tableros alivianados, inclusive para el aeromodelismo, ya que es una madera de baja densidad, la más baja de las maderas comerciales en el mundo. En la actualidad no existen estudios sobre la capacidad de adsorción de la balsa, por lo que en este capítulo se ha realizado un estudio comparativo entre la eficiencia de remoción de color y materia orgánica que promueve la balsa y la palmera datilera.

5.8.1. Tratamiento al efluente de la industria agropecuaria

Como se observó en la primera sección del capítulo, el agua residual de la industria agropecuaria después de ser tratado por el proceso de lodos activados presenta aún un color café marrón, propio de los desechos fecales de los cerdos y un valor de la DQO superior al límite permisible. Dadas estas condiciones, el postratamiento con filtros biológicos a partir de lechos de balsa y palmera, se enfoca en la decoloración y remoción de materia orgánica del efluente proveniente del tratamiento primario aplicado. Los adsorbentes fueron designados como PA (*Phoenix canariensis*) y BA (*Ochroma pyramidale*).

El esquema del filtro utilizado se muestra en la Figura 5.29, y las condiciones de operación se muestran en la Tabla 5.6, donde se detalla entre otros parámetros el caudal, la velocidad de filtrado y el tiempo de retención, los cuales se mantuvieron constantes partiendo del diseño de filtros descendentes

a escala de laboratorio en estudios anteriores donde se establece que el flujo volumétrico óptimo está entre 10 y 30 ml/min para alturas de lecho que están entre 10 y 30 cm [41].

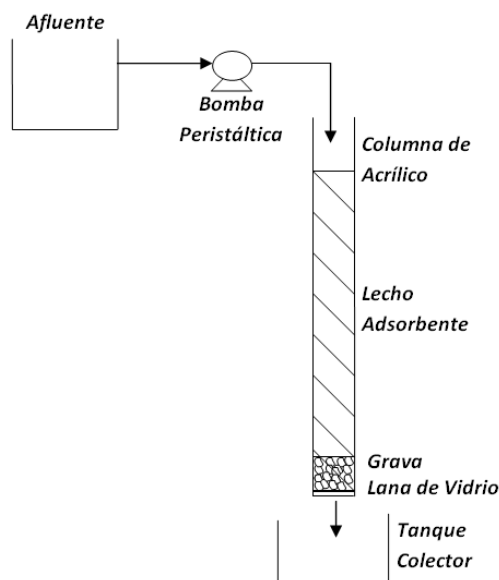


Figura 5.29. Diagrama esquemático de la columna a escala de laboratorio.

Tabla 5.6. Condiciones de operación de los filtros biológicos estudiados.

Parámetro	Unidades	Valor
Velocidad de filtrado	cm/h	61.2
Tiempo de residencia	h	1.3
Altura de lecho	cm	30
Caudal	ml/min	10
Área Transversal	cm ²	19,6

Se determinó el color del efluente cada hora durante 8 horas. La operación de la columna se paró cuando el color del efluente excedía el 90% de la coloración inicial. Los cambios que se experimentan a lo largo del tiempo en el efluente, sobre todo cuando éste llega a su máxima eficiencia son importantes para determinar la dinámica de este tipo de adsorbentes y su operación. El tiempo de avance y el tiempo de agotamiento se observan en la Figura 5.30 donde se muestra el desempeño en la decoloración del efluente a lo largo del tiempo.

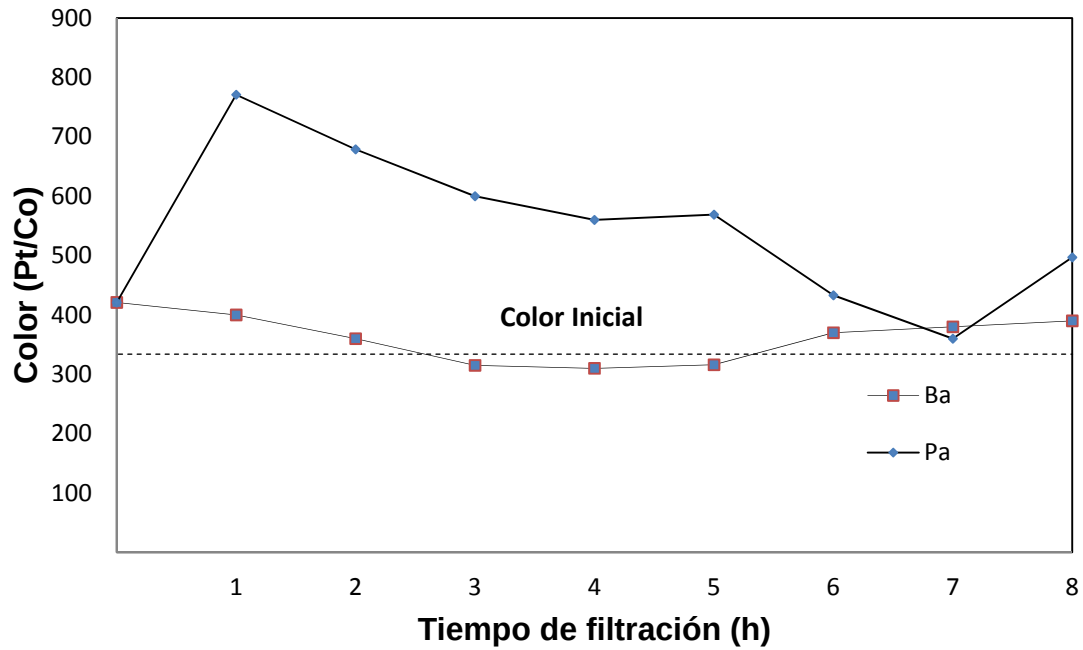


Figura 5.30. Variación del color durante la filtración a través de balsa y palmera.

La remoción máxima alcanzada por el biofiltro de balsa es del 26% mientras que el de palma es del 14%, en un tiempo de operación de 3 y 7 horas respectivamente. Esto muestra la baja eficiencia que tienen estos biofiltros para la decoloración del efluente. Sin embargo, es necesario realizar este estudio de forma individual para encontrar las condiciones óptimas para la operación de forma combinada, como estudios anteriores han realizado [42].

En la Figura 5.31 se observa la remoción de materia orgánica alcanzada al pasar el efluente de industria agropecuaria por filtro de balsa y palmera

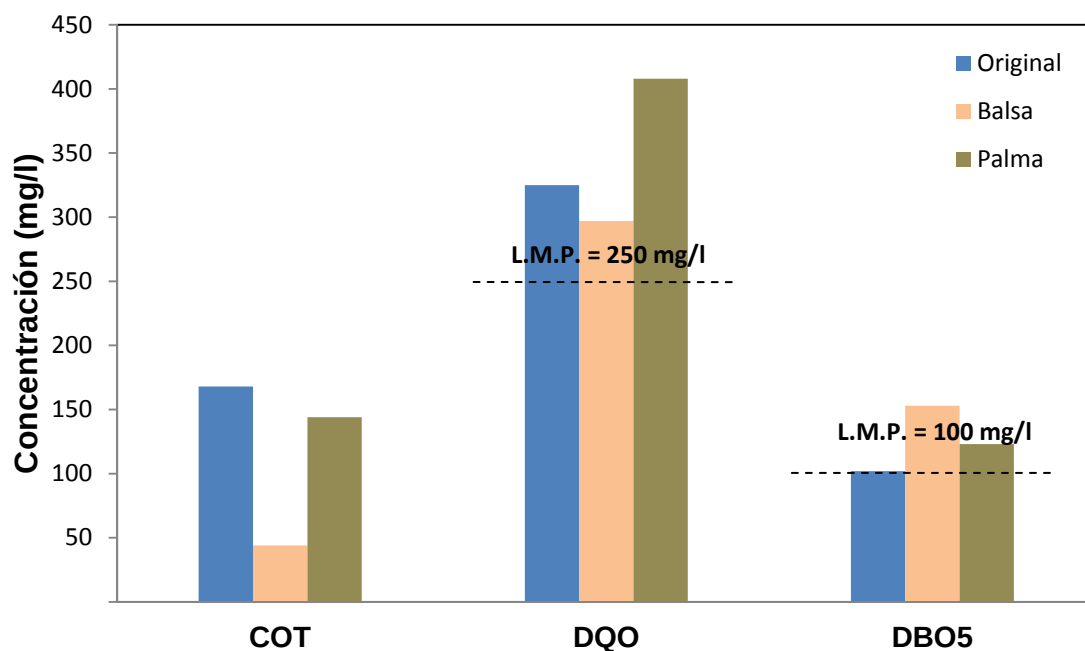


Figura 5.31. Variación del COT, la DQO y la DBO₅ luego de aplicar el tratamiento con biofiltros de balsa y palmera.

Se observa que los biofiltros no son capaces de remover la materia orgánica remanente por debajo del límite permisible. A pesar de que se aprecia una considerable reducción del COT, la DQO no disminuye considerablemente al aplicar un lecho de balsa. Por otro lado, el uso del lecho de palma incrementa la DQO del efluente.

5.8.2. Combinación del proceso de Fenton con biofiltros

El efluente tratado por el proceso de Fenton logra ser clarificado totalmente, no necesitando de esta forma un tratamiento posterior, sin embargo de forma investigativa y dado que el índice de biodegradabilidad se incrementó de 0.3 a 0.6 por el tratamiento de Fenton, este efluente puede ser tratado por procesos biológicos para intentar remover la materia orgánica remanente que no se logró degradar por el proceso avanzado de oxidación. Existen varios estudios donde se complementan tratamientos avanzados de oxidación como son los procesos de Fenton y foto-Fenton con tratamientos biológicos [42, 43] aplicado a aguas de la industria agropecuaria, con el fin de mejorar la eficiencia

de remoción de compuestos nitrogenados, que son comúnmente los causantes del color de las aguas residuales y del carbono orgánico remanente.

En la Figura 5.32 se muestra el sistema empleado. El efluente de la industria agropecuaria una vez clarificado por el tratamiento de Fenton utilizando dosis de 14 mM de H₂O₂ y 0.7 mM de Fe(II) a pH 3, es necesario regularlo posteriormente a pH 7 para que pueda ser pasado por el biofiltro tanto de balsa como de palmera.

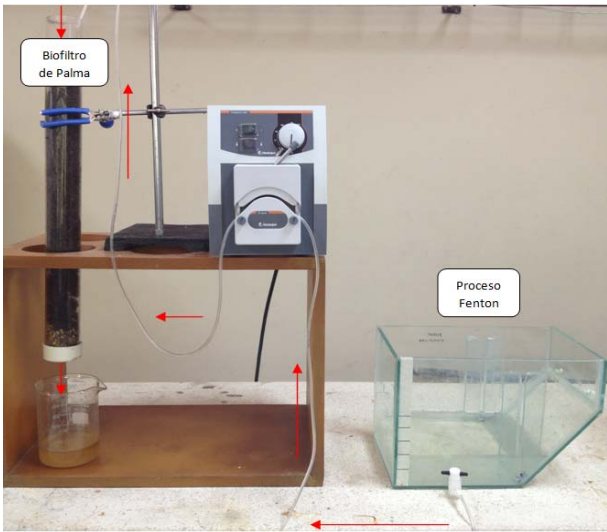


Figura 5.32. Sistema de tratamiento combinando el proceso de Fenton y el biofiltro de palma.

La Tabla 5.7 muestra los resultados obtenidos del efluente tratado posteriormente pasado por filtros biológicos de balsa y palmera. Estación experimental de laboratorio.

Tabla 5.7. Parámetros físico-químicos del efluente tratado por etapas, combinando el proceso de Fenton con biofiltros.

Proceso	Lecho	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	Color (Pt/Co)
Efluente original	---	168	325,3	102	333
Fenton	---	78,57	125	58,5	18
Biofiltros	PA	62,2	111,2	42	56
	BA	46,86	44,6	9	21

Los resultados de color muestran que el color incrementa ligeramente al pasar por los filtros, sin embargo el biofiltro de balsa muestra ser más eficiente en cuanto a la remoción de la DQO y DBO₅ en los efluentes tratados.

5.9. Propuesta del sistema de tratamiento

La Tabla 5.8 presenta un resumen de las remociones máximas alcanzadas en parámetros como COT, DQO, color y coliformes fecales. Los costos también se muestran según el tratamiento aplicado. Para el cálculo del costo por radiación UV y temperatura fue necesario determinar el tiempo de reacción necesario para alcanzar dicha remoción máxima, ya que como se expuso antes los resultados al utilizar UV y temperatura hacen que la cinética de reacción se incremente, llegando al equilibrio en un mínimo de 15 minutos

Para la determinación del coste por aplicación de radiación UV se emplea el parámetro EE/O (Electrical Energy per order) dado por la Ec. 4 [44].

$$EE/O = \frac{P \times t}{60 \times V \times \log\left(\frac{C_o}{C}\right)} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde P es la potencia de la lámpara, t es el tiempo de exposición, V es el volumen de la muestra, Co es la Concentración de materia orgánica inicial, C es la Concentración de materia orgánica final. Se considera un volumen de agua tratada en cada experimento de 0,25 litros y el uso de 4 lámparas de UV de 16 Watts c/u en los tratamientos de foto-Fenton efectuados a una longitud de onda de 254 nm.

Tabla 5.8. Resultados de la remoción de contaminantes en el efluente de la industria agropecuaria por diferentes tratamientos.

Proceso	Dosis (mM)		Remoción máxima (%)				Costo de tratamiento (\$/m ³)
	H ₂ O ₂	Fe(II)	COT	Color	DQO	Coliformes Fecales	
Solo	14	---	56.5	21.9	61.3	100	0.98
H₂O₂	28	---	59.5	23.7	65.9	100	1.96
H₂O₂ + UV	14	---	53.7	55.3	62.1	100	1.31
Fenton	14	0,14	55.5	44.7	61.6	100	1.00
	14	0,70	53.5	70	61.6	100	1.09
	28	0,70	64.6	98.8	71.2	100	2.07
Fenton a 30°C	14	0,70	54.7	95.8	62.7	100	2.10
Foto-Fenton	14	0,70	54.7	95.8	62.7	100	3.10

*Calculado a partir del USD/kWh [45]

En la Figura 5.34 se muestra el sistema propuesto de tratamiento para el efluente tratado primeramente por lodos activados que existe actualmente en la granja porcina. Dado que por las reacciones de Fenton a 30°C se puede llegar a los niveles permisibles de DQO y DBO₅ y el color, no es necesaria la adición de biofiltros como complemento al proceso.

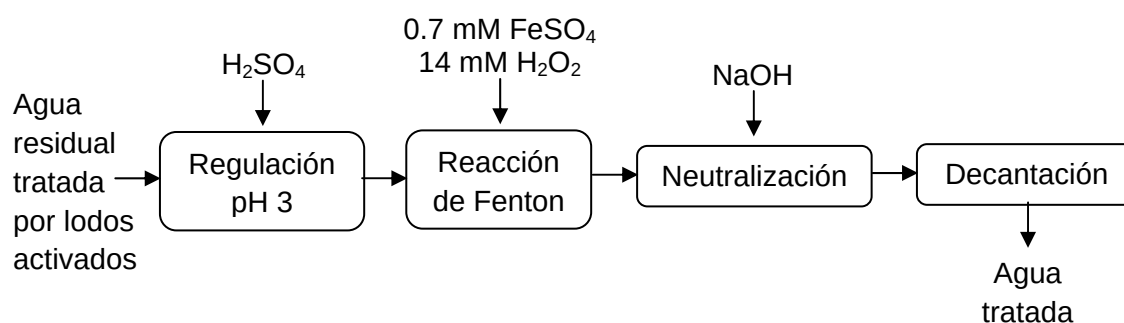


Figura 5.34. Sistema de tratamiento basado en el proceso de Fenton a 30°C para la decoloración y desinfección del agua residual pre-tratada por procesos de lodos activados u otros convencionales.

El costo actual del tratamiento de lodos activados está en alrededor de \$3.20/m³ de agua tratada. Este costo incluye los costos energéticos del sistema de tratamiento, la amortización a 10 años de la planta, el costo de mantenimiento y operación del sistema de tratamiento. Dado que se plantea el tratamiento de Fenton como un post-tratamiento al que existe actualmente, se debería agregar a este valor, el costo de \$2.87/m³ correspondiente al tratamiento de Fenton a 30°C.

5.10. Conclusiones

- Los tratamientos que permitieron una decoloración total del efluente a los 30 minutos de reacción y una desinfección a los 5 minutos de reacción fueron: las reacciones de Fenton a 30°C, con una dosis mínima de Fe(II) de 0.14 mM, las reacciones de Fenton a temperatura ambiente con un incremento en la dosis de Fe(II) a 1 mM, y las reacciones de foto-Fenton con la dosis mínima de Fe(II) de 0.14 mM.
- Las reacciones de oxidación utilizando solo peróxido de hidrógeno no son capaces de remover el color de efluente de la industria agropecuaria por sí solas. Al adicionar UV a las reacciones con sólo peróxido de hidrógeno, la remoción de color incrementa de 21% a 53%. Sin embargo, la desinfección total es lograda a partir de los 15 minutos de reacción.
- La eficiencia de remoción de materia orgánica no difiere significativamente entre los procesos de sólo peróxido de hidrógeno, Fenton y foto-Fenton.
- Los biofiltros de palma y balsa no son capaces de remover el color del efluente de industria agropecuaria.
- El tratamiento de biofiltros de balsa posterior al tratamiento avanzado de oxidación ha mostrado ser eficiente en la remoción de materia orgánica, disminuyendo la DBO₅ de 58.5 a 9 mg/L, mientras que la palma no mostró resultados favorables en la remoción de materia orgánica.

5.11. Bibliografía

- [1]. Productos y Servicios Industriales C.LTDA (2010). Estudio de Impacto Ambiental Expost de la Granja Porcina Bucay perteneciente a Molinos Champion S.S. en el Canton Cumanda de la Provincia del Chimborazo.
- [2]. Kornboonraksa, T., Lee, H. S., Lee, S. H., & Chiemchaisri, C. (2009). Application of chemical precipitation and membrane bioreactor hybrid process for piggery wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 100(6), 1963-1968.
- [3]. Khan, H., Ahmad, N., Yasar, A., & Shahid, R. (2010). Advanced Oxidative Decolorization of Red CI-5B: Effects of Dye Concentration, Process Optimization and Reaction Kinetics. *J Environ Study*, 19(1), 83-92.
- [4]. Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., & Peres, J. A. (2001). Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. *Water Research*, 35(4), 1077-1085.
- [5]. L. Pereira, T. Rosso, J. Campos, G. Giordano. (2011). Fenton's reagent application in the domestic sewers disinfection. *An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, Vol 6 (1), 1980-1993.
- [6]. Hiroyuki, H., Shiomichi, T., Ueshima, Y., Oura, S., Kawakita, H., & Biswas, B. K. (2013). Decolorization of Secondary Effluent from Piggery Wastewater by Fenton Reaction Using Iron Powder. *Environment and Pollution*, 2(1), p103.
- [7]. Lee, R., Stack, K., Richardson, D., Lewis, T., & Garnier, G. (2007). Effect of shear, temperature and pH on the dynamics of salt induced coagulation of wood resin colloids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396, 106-114.
- [8]. Yan, M., Wang, D., Yu, J., Ni, J., Edwards, M., & Qu, J. (2008).

Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: role of pH/alkalinity and speciation. *Chemosphere*, 71(9), 1665-1673.

- [9]. Bali U., Catalkaya E., Swngul F. (2004). photo degradation of reactive black 5. Direct red 28 and direct yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study. *J. Hazardous Materials*. 114, 159.
- [10]. Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A., & Gimouhopoulos, K. (2002). Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 52(2), 69-78.
- [11]. Alaton, I. A., Balcioglu, I. A., & Bahnemann, D. W. (2002). Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, 36(5), 1143-1154.
- [12]. Ince, N. H., & Gönenç, D. T. (1997). Treatability of a textile azo dye by UV/H₂O₂. *Environmental Technology*, 18(2), 179-185.
- [13]. United States Office of Water EPA 832-F-99-06. (1999). *Folleto informativo de tecnología de aguas residuales: Desinfección con luz ultravioleta*. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- [14]. Deguillaume L, Leriche M., Chaumerliac N. (2005). Impact of radical versus non-radical pathway in the Fenton chemistry on the iron redox cycle includes. *Chemosphere*, Vol. 60, 2005; p.718-724.
- [15]. Rivas, F. J., Beltrán, F., Gimeno, O., & Carvalho, F. (2003). Fenton-like oxidation of landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(2), 371-379.
- [16]. Bigda R. (1996). Fenton's chemistry: an effective advanced oxidation process. *J. Adv. Science Engineer*. Vol. 6, p.p 34-39.
- [17]. Tang, W. Z., & Huang, C. P. (1997). Stoichiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants. *Environmental Technology*, 18(1), 13-23.

- [18]. Tang, W. Z., & Tassos, S. (1997). Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Research*, 31(5), 1117-1125.
- [19]. Kochany, J., & Lugowski, A. (1998). Application of Fenton's reagent and activated carbon for removal of nitrification inhibitors. *Environmental Technology*, 19 (4), 425-429.
- [20]. Pereira, L. C. D. O., Rosso, T., Campos, J. C., & Giordano, G. (2011). Fenton's reagent application in the domestic sewers disinfection. *Revista Ambiente & Agua*, 6(1).
- [21]. Selvakumar, A., Tuccillo, M. E., Muthukrishnan, S., & Ray, A. B. (2009). Use of Fenton's Reagent as a Disinfectant. *Remediation Journal*, 19(2), 135-142.
- [22]. Park, J. H., Cho, I. H., & Chang, S. W. (2006). Comparison of Fenton and photo-Fenton processes for livestock wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health part B*, 41(2), 109-120.
- [23]. Barbusinski, K., & Filipek, K. (2001). Use of Fenton's Reagent for removal of pesticides from industrial wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10(4), 207–212.
- [24]. Fieser, L., & Fieser, M. (1982). *Handbook of Reagents for organic synthesis*. New York: Wiley, Vol 10, 2-822.
- [25]. Lee, Y., Lee, C., Yoon, J. (2003). High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. *Chemosphere*, Vol 51, 963.
- [26]. Rodriguez, M. L., Timokhin, V. I., Contreras, S., Chamarro, E., & Esplugas, S. (2003). Rate equation for the degradation of nitrobenzene by 'Fenton-like' reagent. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 583-595.

- [27]. Farias, J., Albizzati, E.D. and Alfano, O.M. (2009) Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid: Combined effects of temperature and iron concentration. *Catalysis Today*, Vol 144, 117-123.
- [28]. Ballesteros Martín, M. M., Sánchez Pérez, J. A., Acién Fernández, F. G., Casas López, J. L., García-Ripoll, A. M., Arques, A. & Malato Rodríguez, S. (2008). Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics. *Chemosphere*, 70(8), 1476-1483.
- [29]. Ballesteros Martín, M. M., Sánchez Pérez, J. A., Casas López, J. L., Oller, I., & Malato Rodríguez, S. (2009). Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Research*, 43(3), 653-660.
- [30]. Adishkumar, S., Sivajothi, S., & Rajesh Banu, J. (2012). Coupled solar photo-Fenton process with aerobic sequential batch reactor for treatment of pharmaceutical wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 48(1-3), 89-95.
- [31]. Habib, M. A., Ismail, I. M. I., Mahmood, A. J., & Ullah, M. R. (2012). Decolorization and mineralization of brilliant golden yellow (BGY) by Fenton and photo-Fenton processes. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 6(14), 153-158.
- [32]. J. Araña J.A. Ortega Méndez, J.A. Herrera Melián, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña. (2012). Thermal effect of carboxylic acids in the degradation by photo-Fenton of high concentrations of ethylene glycol. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 113–114, 22, 107-115.
- [33]. Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., & Abdelwahab, O. (2009). Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, 238(1), 210-232.
- [34]. Dávila-Jiménez, M. M., Elizalde-González, M. P., & Hernández-Montoya, V. (2009). Performance of mango seed adsorbents in the

adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 100(24), 6199-6206.

- [35]. Hameed, B. H., Krishni, R. R., & Sata, S. A. (2009). A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 305-311.
- [36]. Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., & Ahmad, A. L. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 65-72.
- [37]. Hameed, B. H., & El-Khaiary, M. I. (2008). Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 601-609.
- [38]. Sunil Kumar Yadava, Dhruv Kumar Singha, Shishir Sinhab. (2013). Adsorption study of lead (II) onto xanthated date palm trunk: kinetics, isotherm and mechanism. *Desalination and Water Treatment*, Vol 51, 34-36.
- [39]. Alshabanat, M., Alsenani, G., & Almufarij, R. (2013). Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solutions onto Date Palm Fiber by Adsorption Technique. *Journal of Chemistry*, Vol 2013, 6.
- [40]. Butterfield, R. (1995) Development of forest species in humid lowlands. Turrialba, Costa Rica, CATIE, Technical series, Technical inform. N° 260, 41 p (in Spanish).
- [41]. Bharathi, K. S., & Ramesh, S. P. T. (2013). Fixed-bed column studies on biosorption of crystal violet from aqueous solution by *Citrullus lanatus* rind and *Cyperus rotundus*. *Applied Water Science*, 1-15.
- [42]. Ballesteros Martín, M. M., Sánchez Pérez, J. A., Casas López, J. L., Oller, I., & Malato Rodríguez, S. (2009). Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water*

Research, 43(3), 653-660.

- [43]. Bae, J. H., Kim, S. K., & Chang, H. S. (1997). Treatment of landfill leachates: Ammonia removal via nitrification and denitrification and further COD reduction via Fenton's treatment followed by activated sludge. *Water Science and Technology*, 36(12), 341-348.
- [44]. Bolton J. R. (2001) *Ultraviolet applications handbook*, 2nd ed. Bolton Photoscience Inc. Edmonton, Canadá
- [45]. Consejo Nacional de Electricidad. Página Web: www.conelec.gob.ec. Actualizado hasta 2012.

CAPÍTULO 6

TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA ALIMENTARIA



6. Tratamiento de efluentes de la industria alimentaria

6.1. La industria alimentaria

La industria de alimentos se dedica básicamente al procesamiento de los productos de la agricultura, forestación y pesca para consumo humano o animal e incluye la producción de varios productos intermedios que no son productos alimenticios. Las actividades a menudo generan productos asociados de mayor o menor valor (por ejemplo, cueros de los mataderos o torta de linaza de la producción petrolera). Este tipo de industria está organizada por actividades que tratan con diferentes clases de productos: carne, pescado, frutas y vegetales, grasas y aceites, productos lácteos y de molinos, alimento animal y otros productos alimenticios. La producción puede ser llevada a cabo por propia cuenta, como también por terceras partes, como en mataderos. Algunas actividades son consideradas dentro de la industria manufacturera (por ejemplo, aquellas realizadas en panaderías, pastelerías y carnicerías, etc. que venden su propia producción) aunque inclusive hay venta al por menor de los productos en los propios almacenes de los productores. De todas formas, donde el procesamiento es mínimo y no conlleva una transformación real, la unidad se clasifica en comercio al por mayor y menor [1].

El Ecuador, por su ubicación geográfica privilegiada, por la diversidad de microclimas existente, está beneficiado por una fertilidad muy alta de sus suelos, lo que fomenta la agricultura en gran escala. El banano, el maíz y el arroz, las frutas y los vegetales, entre otros productos, no sólo sirven para el consumo interno, sino también para la exportación. El banano, por ejemplo, se constituye en el segundo renglón de exportación después del petróleo, sin embargo, otros productos se procesan en industrias y se venden en el mercado nacional e internacional. Existen en el Ecuador 624 industrias procesadoras de alimentos, de las cuales 176 están asentadas en Guayaquil [2].

Según la Clasificación Internacional Industrial Uniforme, el sector de la industria de alimentos dedicada al procesamiento y conservación de frutas y vegetales, se conoce con el código CIIU C1030. Entre los productos que se elaboran dentro de este sector están: las conservas de frutas, nueces o vegetales, congelado, secado, sumergido en aceite o vinagre, enlatados, etc.; elaboración de productos alimenticios de frutas o vegetales; elaboración de jugos de frutas o vegetales; elaboración de compotas, mermeladas, jaleas y gelatina; procesamiento y conservación de papas: elaboración de papas preparadas congeladas, elaboración de puré de papas deshidratado, elaboración de botanas de papas, elaboración de papas fritas, elaboración de harina de papa, elaboración de nueces tostadas y pastas. Esta clase también incluye: pelado industrial de papas, producción de concentrados de fruta fresca y vegetales, elaboración de alimentos perecibles de frutas y vegetales como ensaladas, vegetales cortados o pelados, tofu (frijol cuajado).

El volumen de agua que este tipo de industrias consume depende del nivel de producción. De igual manera, dependiendo de los productos que se procesan, el proceso de fabricación y la materia prima que se emplee, las aguas residuales de este segmento industrial tienen distinta composición físico-química. Generalmente, las aguas residuales de la industria alimentaria contienen materia orgánica biodegradable, la cual una vez que ha sido vertida en un cuerpo de agua puede ser utilizada por los microorganismos eutrofizantes.

Dependiendo de los tipos de productos de cada industria, la composición del sustrato puede destacarse por su contenido de grasas, restos de fertilizantes, nitrógeno amoniacal, sulfuros, fosfatos, o materia orgánica biodegradable y no biodegradable y/o químicos inorgánicos que contribuyen a la acumulación de sedimentos. En la Tabla 6.1 se puede ver la aportación aproximada de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5), Sólidos en suspensión (SST), y volumen de agua de descarga, por tonelada de diferentes frutas procesadas. El estudio fue realizado por la OMS [3].

Tabla 6.1. Aportación de carga orgánica por procesamiento de diferentes frutas en la industria de alimentos.

Fruta	Volumen de descarga liquida (m³/ton materia prima)	DBO₅ (kg/ton materia prima)	SST (kg/ton materia prima)
Uvas en conserva	72.1	10.7	1.2
Peras	11.8	21.2	3.2
Piñas	13	10.3	2.7
Pasas	2.8	6.0	1.6
Fresas	13.1	5.3	1.4
Duraznos	29.1	15.4	4.25

El proceso de producción de enlatados y conservas de frutas, depende de la materia prima a utilizar y del producto final deseado, sin embargo, se puede mencionar una descripción general de las operaciones unitarias que se realizan en este tipo de industrias. En la Figura 6.1 se puede observar la descripción del proceso general de una planta que produce conservas de frutas y mermeladas [4].

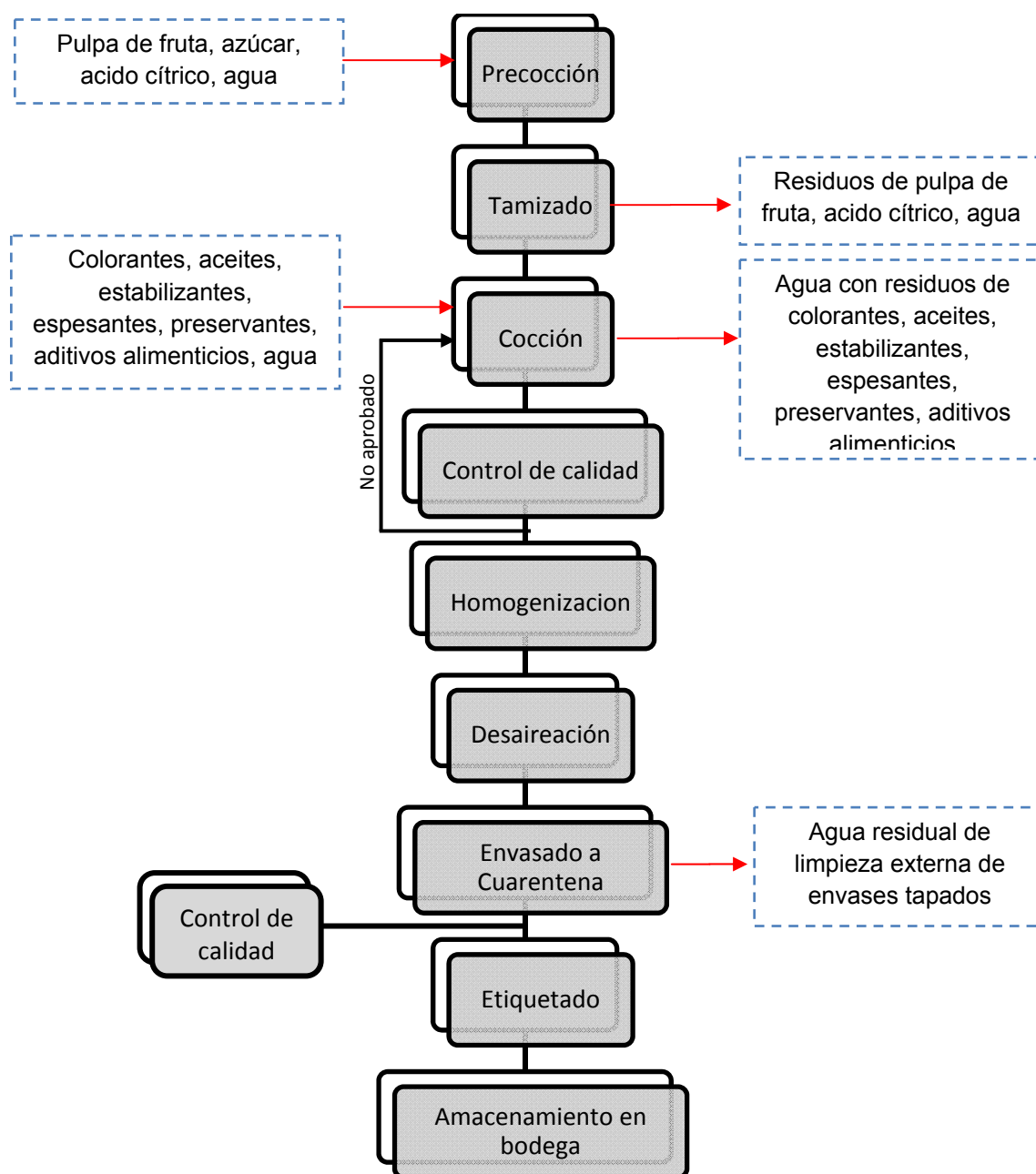


Figura 6.1. Proceso general para la producción de concentrados de frutas en la industria de alimentos investigada.

Las principales fuentes de generación de residuos líquidos en la industria procesadora de frutas y/o hortalizas, son los procesos de lavado. Estos se realizan tanto a las frutas y/o hortalizas como también a las maquinarias y equipos de la línea de producción. Los residuos líquidos generados en el lavado de frutas y hortalizas, se caracterizan por contener principalmente sólidos suspendidos y

materia orgánica disuelta. También es común encontrar pesticidas [5, 6], insectos, lechada soluble y jugos provenientes de la materia prima, hojas, tallos y otras partes de las plantas.

El consumo de agua de los lavados de fruta y/o hortalizas varía enormemente dependiendo tanto del tipo de producto como del tipo de industria. En algunos casos, alcanza al 50% del agua total usada en la industria, pudiendo variar desde **0,2 hasta 10 m³/ton** de producto [7]. Respecto de las aguas de lavado de equipos, éstas se caracterizan por sufrir bruscas variaciones de pH desde ácidos a básicos. A su vez, es común encontrar detergentes y materia orgánica disuelta. Adicionalmente, existen procesos característicos en los que se generan residuos líquidos, entre ellos destaca el proceso de pelado, donde se usan importantes cantidades de aguas con alto contenido orgánico soluble y sólidos suspendidos. Las aguas del proceso de blanqueado y del proceso de evaporación también tienen alto contenido de materia orgánica soluble. La cantidad y calidad de todos los efluentes combinados de la industria de frutas y hortalizas están muy relacionadas con el proceso.

6.2. Tratamientos convencionales utilizados actualmente

Los procesos convencionales empleados en la actualidad para el tratamiento de agua residual de la industria de alimentos varían ampliamente, e incluyen el uso de sustancias químicas como la cal, el alumbre, el sulfato ferroso y férrico, y polielectrolitos. Vanerkar *et al.* (2013) [8] indica que al dosificar 200 mg/L de cal se obtienen remociones máximas del 53% y 57% en DQO y DBO₅, respectivamente, generando 25 ml lodo/L agua tratada. Por otro lado, al dosificar variadas dosis de alumbre no se reportan ningún tipo de reducción considerable. A. Ginos *et al.* (2006) [9] reportaron los resultados obtenidos al tratar agua residual proveniente del procesamiento de aceitunas con tricloruro de hierro, sulfato de hierro, sulfato de magnesio, policloruro de aluminio y algunos tipos de polielectrolito catiónicos y aniónicos, en los que se observaron remociones de

DQO menores al 15%, excepto en el caso del tricloruro de hierro con el que se obtuvo más del 50%. En cuanto a la generación de lodos, se reporta el ratio de lodos generados sobre el volumen total inicial de agua residual, el cual es 0.7 al emplear Fe(III) y Mg. Este valor es considerablemente alto en comparación al obtenido con Fe(II) y alumbre, que se ajusta en 0.2.

Diferentes métodos han sido empleados para tratar el agua residual proveniente del proceso de producción de azúcar. Estos métodos incluyen filtración por membrana [10], resinas de intercambio iónico [11], y adsorción con carbón activado [12]. Los procesos avanzados de oxidación han sido utilizados para tratar aguas residuales de la industria de alimentos [8, 13], por lo que este capítulo pretende demostrar que el sistema de tratamiento mediante reacciones de Fenton puede ser una alternativa viable para el tratamiento de los efluentes con elevada carga de materia orgánica provenientes de una industria de alimentos en el Ecuador.

6.3. Objetivos del capítulo

El objetivo principal de este capítulo es estudiar la aplicación de los tratamientos avanzados de oxidación como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{UV}$, y su combinación con filtros biológicos con lechos de palma (*Phoenix dactylifera*) y balsa (*Ochroma pyramidale*) como métodos de afino para el tratamiento de tres diferentes efluentes de una industria alimenticia.

6.4. Caracterización del efluente de la industria alimentaria

La industria proveedora de las aguas residuales utilizada para este estudio está localizada en una zona industrial de la ciudad de Guayaquil y está dedicada a la elaboración de mermeladas y conservas destinadas para el consumo nacional. A pesar de estar en actividad desde hace aproximadamente 40 años, los volúmenes de producción son relativamente bajos en relación a otras productoras

de la competencia, generando aguas residuales con caudales que no sobrepasan los 2 m³ por día. En la actualidad, la empresa investigada posee una planta de tratamiento de aguas residuales que consta de trampas de grasas, aireación, desinfección, ozonificación y filtros de grava. De acuerdo a los análisis fisicoquímicos realizados a muestras de agua residual durante los años 2009 y 2010, se observa que el efluente cumple con la normativa ambiental legal del Ecuador, a excepción de los parámetros DQO y DBO₅, que en algunos casos sobrepasan los valores máximos permisibles debido a los aumentos que se dan en cuanto a niveles de producción.

En la Tabla 6.2 se muestran las características fisicoquímicas de tres diferentes muestras de agua residual monitoreadas en distintos días de producción. La cantidad de carga orgánica contenida en los desechos líquidos industriales depende estrechamente de la materia prima procesada [14, 15], sin embargo el pH casi siempre se mantiene dentro de un rango de 3,95 a 4,15.

Tabla 6.2. Características fisicoquímicas del efluente original de la industria alimentaria estudiada.

Parámetro	Unidad	Materia prima procesada		
		Cerezas (M1)	Fresas (M2)	Tomates (M3)
Carbón Orgánico Total (COT)	mg/L	600	1379	686
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L	1709	10055	2015
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	120	314	98
pH	U de pH	3.96	3.98	4.15
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L	865	5200	1108
Aceites y grasas	mg/L	6.41	41.89	31.86
Color	Pt/Co	1500	2047	1260
Conductividad	mS/cm	1.10	6.04	1.60
Toxicidad	%	0	0	0

Para este estudio se tomaron muestras de agua residual provenientes de la producción de enlatados de cerezas, mermelada de fresa y salsa de tomate. En general, este tipo de producciones tienen compuestos en común como son: la glucosa, la celulosa, compuestos nitrogenados en diversas formas químicas y fósforo [16, 17, 18]. El índice de biodegradabilidad en los tres tipos de muestra gira en torno a 0,50 lo que sugiere emplear directamente métodos biológicos para su tratamiento [19-21], sin embargo, el extremadamente alto contenido en materia orgánica requeriría altos tiempos de retención hidráulica en un tratamiento biológico y por tanto reactores de gran volumen, lo cual es una limitación importantes para muchas de las industrias estudiadas. Por esta razón, se efectuará un análisis de la eficiencia en la aplicación de técnicas avanzadas de oxidación tal como se ha realizado con otros tipos de aguas residuales [22], realizando posteriormente una combinación de estos procesos con los de degradación biológica, mediante el uso de lechos vegetales de filtración.

6.4.1. Efecto del pH en el efluente de la industria de alimentos

Investigaciones realizadas con anterioridad han demostrado que las reacciones de Fenton son eficientes solo en medio ácido, especialmente a un pH alrededor de 2,8 [23, 24]. Siguiendo el mismo procedimiento aplicado en el estudio de las aguas residuales de otras industrias y con el objeto de determinar si existe un efecto del pH en el contenido de materia orgánica en, se realizó una variación del pH entre 3 y 7 utilizando H_2SO_4 1 M e NaOH 1 M, para elevar o reducir la acidez [25, 26, 27]. Para este estudio se utilizaron 2 litros de efluente en jarras HACH y una vez regulado el pH se dejó cada muestra una hora en reposo. Tanto para el agua de procesamiento de cerezas como de fresas se observó un cambio de color predominante, y a medida que se incrementaba el pH, el color se volvía más oscuro, hasta llegar a negro a pH 7. Por su parte al reducir el pH a 3, pasó de su color original amarillo turbio a rosa fuerte, como se muestra en la Figura 6.2. En el caso de la muestra correspondiente al procesado de tomates, no se observó una variación significativa del color al cambiar el pH, tal como se muestra en la

Figura 6.3 y al cabo de 1 hora de regular el pH, no se observó formación de precipitado. Se midió el COT y la DQO al cabo de 2 horas y no se observó diferencia significativa con respecto a los valores iniciales de estos parámetros en ninguno de los dos tipos de efluentes. Sin embargo, al cabo de 12 horas, la muestra proveniente del procesamiento de cerezas regulada a pH 3 presentó una reducción del COT de 600 a 481,7 mg/L y de la DQO de 1709,3 a 1367 mg/L.

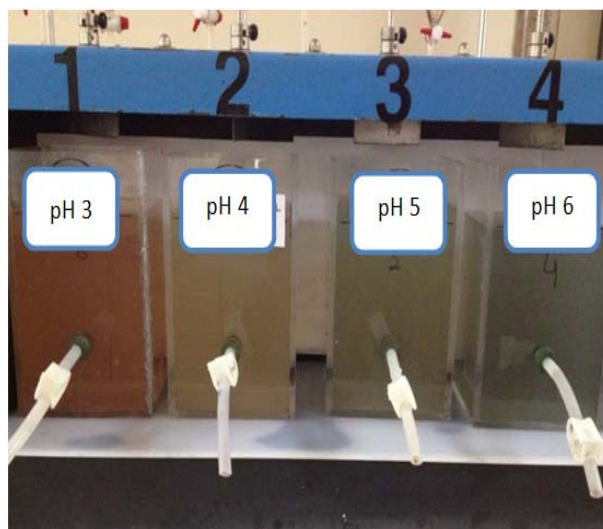


Figura 6.2. Efluente de la industria de alimentos (procesamiento de cerezas) regulado a pH: 3, 4, 5 y 6.

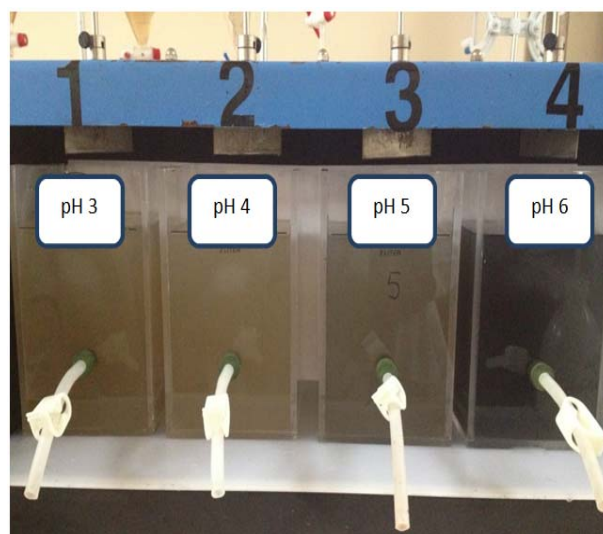


Figura 6.3. Efluente de la industria de alimentos (procesamiento de tomates) regulado a pH: 3, 4, 5 y 6.

Por otro lado, se midió la cantidad de Sólidos Suspendidos Totales y se observó que no existía una reducción significativa de este parámetro en el agua residual al realizar ajustes de pH en ninguno de los dos tipos de efluentes estudiados.

6.5. Tratamiento del efluente con peróxido de hidrógeno

El elevado nivel de compuestos orgánicos en las aguas residuales de origen alimenticio es su principal característica. Como se indicó anteriormente, el poseer un índice de biodegradabilidad DBO_5/DQO mayor a 0,50 en estos efluentes hace que su oxidación por medios biológicos sea más efectiva que por medios fisicoquímicos [28]. Sin embargo, a manera de investigación y considerando que, debido a los variados procesos de la industria alimenticia [29], el efluente residual generado podría involucrar preservantes los cuales en su gran mayoría son compuestos recalcitrantes [30], por lo que se procede a aplicar tratamientos de oxidación avanzada, que podrían convertir los contaminantes biorrefractarios a una forma más fácilmente biodegradable [31]. Como se indicó en el apartado anterior, el efluente de la industria de alimentos al modificar el pH puede cambiar la intensidad del color de la muestra y se produce una ligera modificación del COT. Estudios anteriores muestran [16, 23] que la materia orgánica del efluente puede ser degradada por medio de oxidantes como el H_2O_2 [32]. Generalmente, para seleccionar la dosificación de H_2O_2 más efectiva en el proceso, se realizan diversas pruebas a dosis específicas del oxidante. Estas dosis se determinan a partir de distintas relaciones molares, siendo la más empleada la relación $[DQO]:[H_2O_2]$ que oscila entre 1:1, a 1:6 [23, 25]; por esta razón, en el presente estudio se ha seleccionado las dosis de H_2O_2 de acuerdo a la DQO reportada de un tipo de agua residual de la industria investigada. Para la presente investigación, se tomaron muestras de 100 ml del efluente M1 (cerezas) en vasos de precipitación y se dosificó H_2O_2 en concentraciones de: 50, 100, 150, 200 mM, a pH 3 y temperatura ambiente, con el fin de obtener relaciones molares aproximadas de $[DQO]_0:[H_2O_2] = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$; donde el DQO_0 del efluente es

de 1709 mg/L (53 mM). La Figura 6.4 muestra el COT y la DQO luego de 2 y 12 h de reacción aplicando distintas dosis de peróxido de hidrógeno.

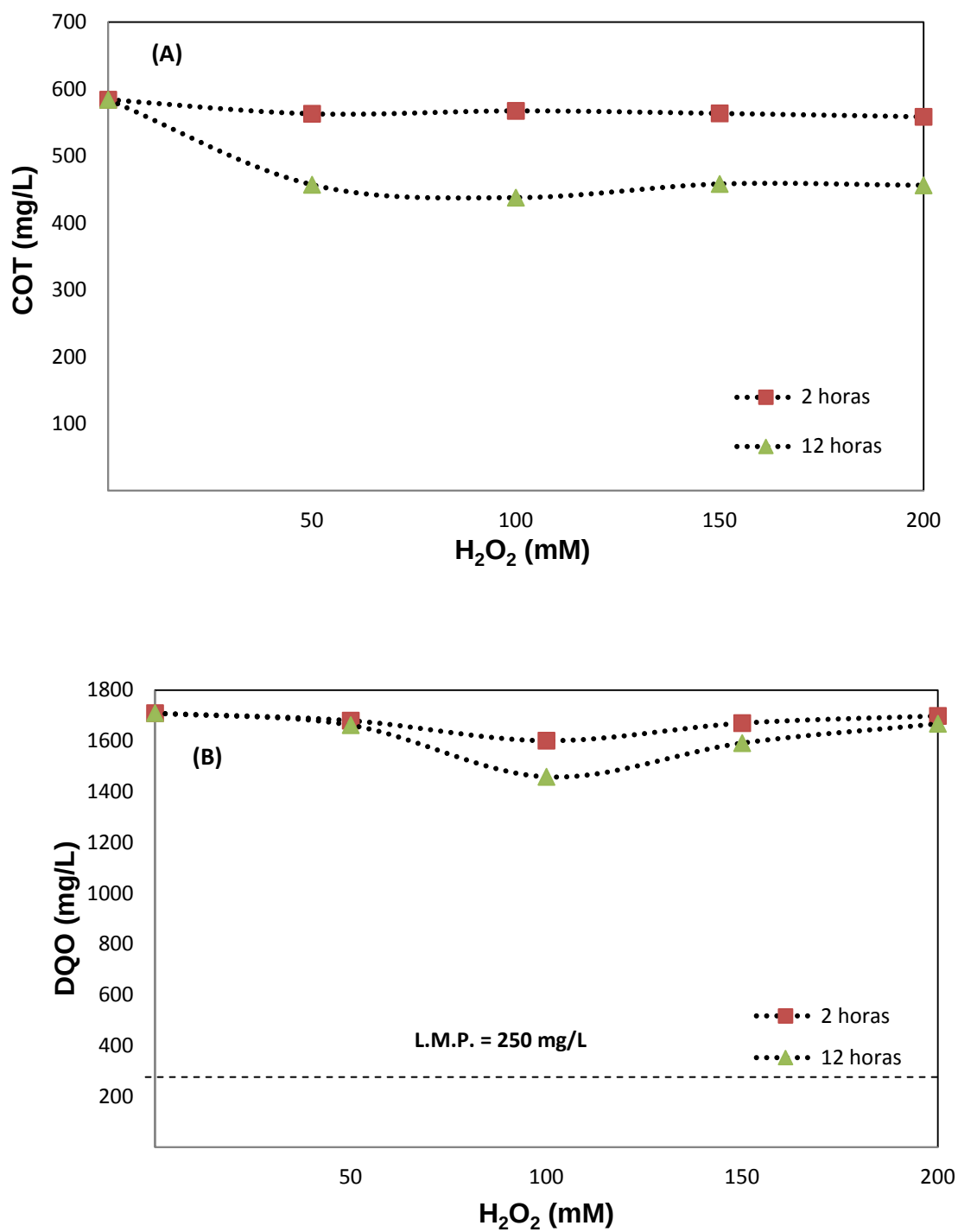


Figura 6.4. Variación del a) COT y la b) DQO después de 2 y 12 en función de $[H_2O_2]$ a pH 3.. Efluente del procesamiento de cerezas.

Como puede observarse, la velocidad de reacción es baja puesto que a las 2 horas la remoción del COT no es significativa y a las 12 horas la reacción alcanza una remoción máxima del 22%. Por otro lado, no se observa una apreciable variación en la concentración de COT y DQO en relación al aumento de la concentración de H_2O_2 aplicada a muestras de agua residual proveniente del procesamiento de cerezas. Estos resultados concuerdan con los reportados por Beltrán *et al* [33], en los que aplicando H_2O_2 con luz ultravioleta a agua residual proveniente del procesamiento de tomates, no se observó una reducción significativa en la DQO (25%), lo cual indica que aún aplicando luz UV, el peróxido de hidrógeno necesita de un catalizador que le permita incrementar su velocidad de generación de radicales hidroxilo. Por otro lado, un análisis de toxicidad revela que las muestras tratadas con solo peróxido son no tóxicas. Igual resultado se han obtenido con las muestras originales de los otros dos tipos de agua M2 y M3. La Figura 6.5 muestra que el color de las muestras tratadas sólo con peróxido de hidrógeno no experimentó una variación significativa después de dos horas de reacción. No se observó burbujeo, indicativo de reacción durante las dos primeras horas de la reacción. Finalmente, en base a estos resultados se comprueba la baja efectividad del tratamiento con sólo peróxido de hidrógeno en estas muestras.

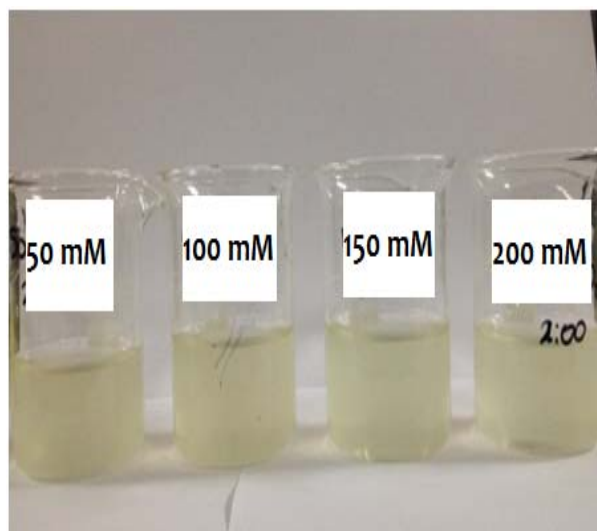


Figura 6.5. Aspecto del efluente de procesamiento de cerezas luego de 2 horas de tratamiento con 50, 100, 150 y 200 mM H_2O_2 ; pH 3, $T = 25^\circ\text{C}$.

6.6. Proceso de Fenton

Sobre la base de los aspectos teóricos mencionados en el capítulo 4, las técnicas avanzadas de oxidación apoyadas en la acción de catalizadores, como el cobre [34, 35], el dióxido de titanio [36, 37], el hierro [38], entre otros [39], requieren de procesos de selección de éstos en tal forma que se coadyuve adecuadamente a mejorar la cinética de las reacciones, la velocidad, y la eficiencia en la remoción de contaminantes [40].

En estudios previos [41, 42] se menciona que las técnicas avanzadas de oxidación mejoran su efectividad bajo diferentes condiciones de operación con el uso del sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), el mismo que en este estudio se empleará como fuente de hierro debido a su abundancia y su naturaleza no tóxica [23], lo que reduce los costes de tratamiento y diseño de las plantas para aplicación industrial de estos procesos. El objetivo del apartado anterior fue establecer una dosis óptima de H_2O_2 , sin embargo las remociones obtenidas no son significativamente elevadas como para definir una concentración de H_2O_2 apropiada. Es por esta razón que, con el fin de incrementar la remoción de la materia orgánica presente en el efluente de la industria de alimentos y poder establecer diferencias significativas entre las dosis de peróxido de hidrógeno aplicadas, se realizaron pruebas con las muestras de agua residual M1 y M3, en las condiciones que se muestran en la Tabla 6.3 agregando sulfato de hierro en una relación $[\text{Fe(II)}]/[\text{DQO}]_0$ de 0,05, la cual ha mostrado ser eficiente en estudios anteriores [33].

Tabla 6.3. Relaciones $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{DQO}]_0$ y $[\text{Fe(II)}]/[\text{DQO}]_0$ en las reacciones de Fenton.

$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{DQO}]_0$	$[\text{Fe(II)}]/[\text{DQO}]_0$
1	0.05
2	
3	
4	

Las reacciones se realizaron a pH 3 y a temperatura ambiente. Se observó un cambio brusco de color al momento de añadir el H_2O_2 al efluente que ya tenía el catalizador Fe(II) (Figura 6.6).

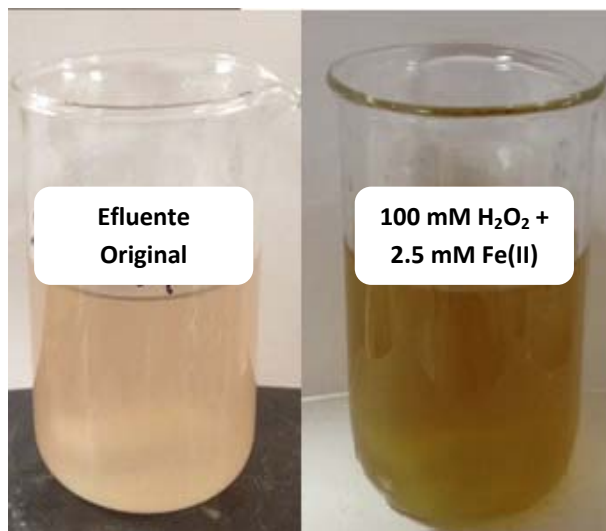


Figura 6.6. Efluente del procesamiento de cerezas: original (izquierda), con reactivos de Fenton (derecha).

Con el fin de evidenciar, de una manera general, la remoción de materia orgánica lograda con estos nuevos sistemas, se tomaron muestras a las 2 y 12 horas de reacción y se midieron los parámetros de control establecidos (DQO, COT, DBO_5 , Color, Conductividad y pH). Los resultados de COT y DQO se muestran en la Figura 6.7 para la muestra M1. Los valores de la DQO inicial de las muestras M1 y M3 fueron 1709 mg/L y 2015 mg/L, respectivamente, por lo tanto, las dosis de H_2O_2 correspondientes a las relaciones $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{DQO}]_0$ se establecieron desde 50 mM hasta 200 mM, en ambos casos. La dosis de FeSO_4 correspondiente a una relación $[\text{Fe(II)}]/[\text{DQO}]_0 \approx 0.05$ mM, se estableció en 2.5 mM. La Figura 6.7 muestra los resultados obtenidos.

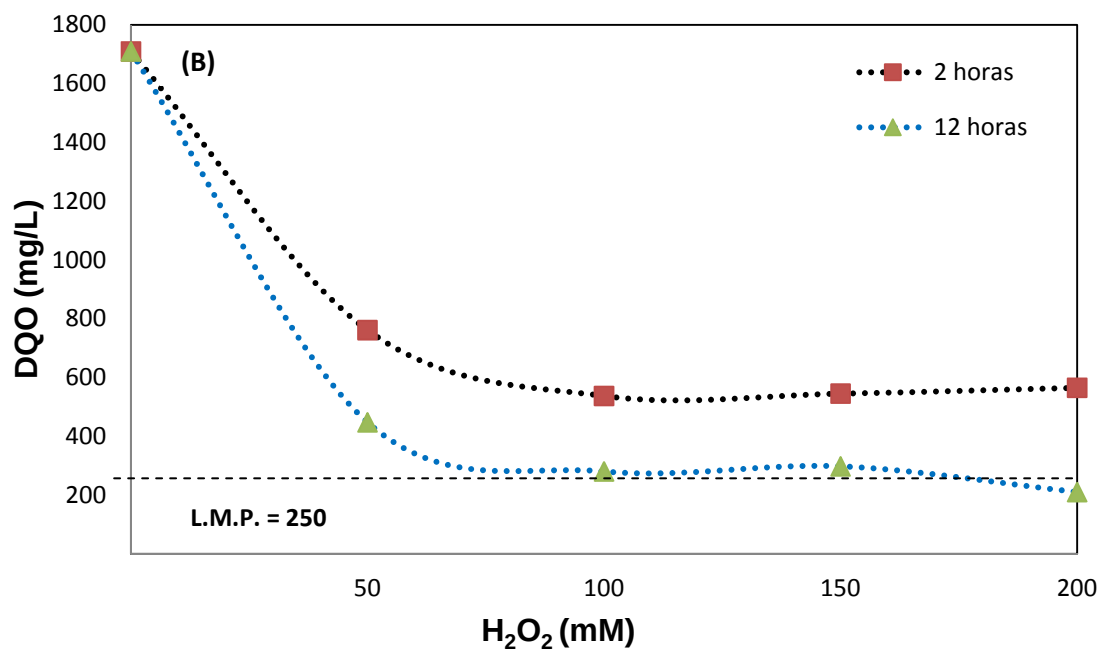
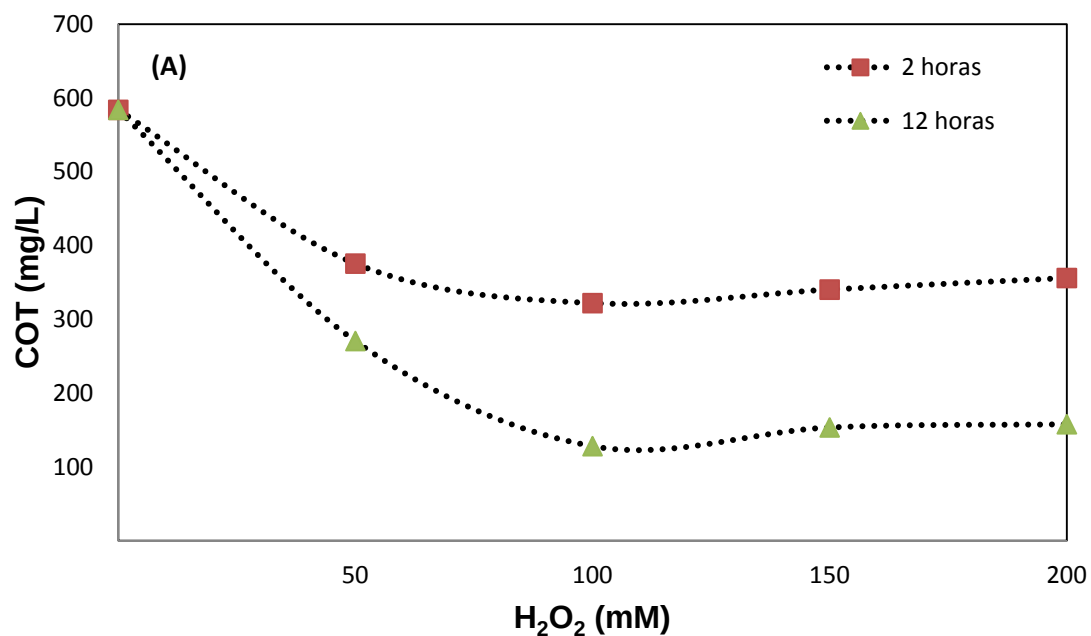
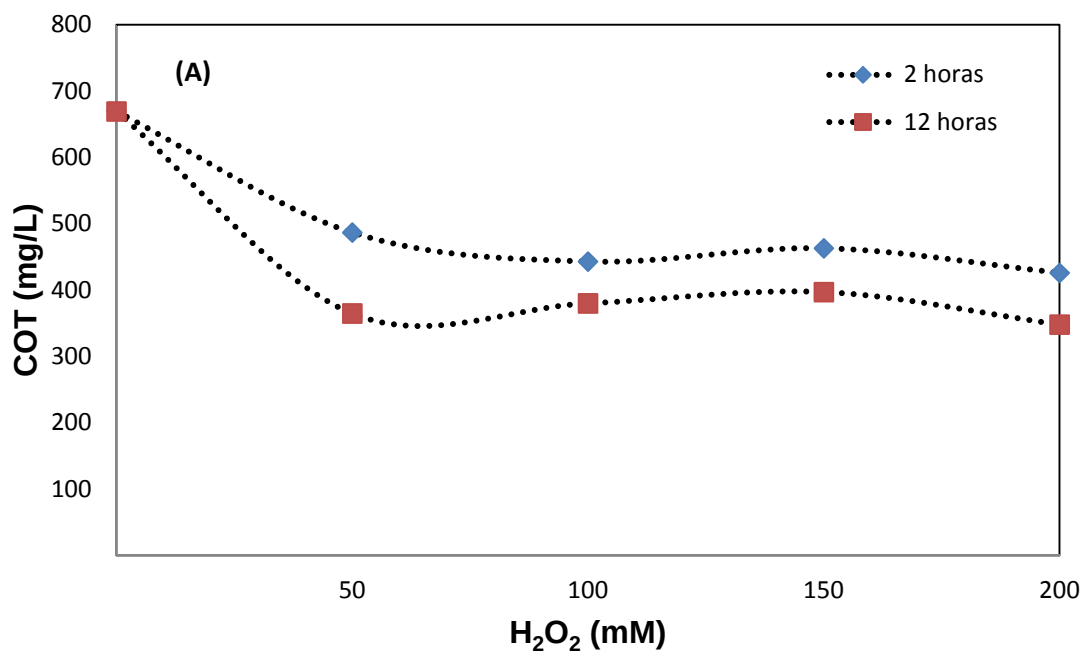


Figura 6.7. Variación del a) COT, y la b) DQO, luego de 2 y 12 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, y 200 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 2.5 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.

En la Figura 6.7a, se observa una reducción del 45% del COT aplicando 100 mM H₂O₂ y 2.5 mM Fe(II) en la segunda hora de reacción, la misma que se

eleva a 78% a las 12 horas de reacción. En cuanto a la DQO, la Figura 6.7b muestra que a las mismas dosificaciones se obtiene una remoción de DQO de 68.5% y 83.6%, a 2 y 12 horas, respectivamente. Estudios anteriores muestran que elevar la concentración de H_2O_2 aumenta la eficiencia de oxidación de la materia orgánica [23, 43, 44], sin embargo, un exceso de peróxido de hidrógeno en el sistema puede reducir su eficiencia, ya que en estas condiciones el H_2O_2 actúa como *scavenger* de radicales hidroxilo [45, 46, 47]. Esto se puede observar en los resultados de la Figura 6.7a, en los que se genera un punto de inflexión en la dosis de 100 mM H_2O_2 . Al observar la variación de la DQO se determina que las mayores reducciones se obtienen con dosis entre 100 y 200 mM H_2O_2 .

De la misma manera, se aplicaron dosis de peróxido de hidrógeno en un intervalo de 50 a 200 mM, manteniendo constante una concentración de 2.5 mM Fe(II) en al agua residual proveniente de la producción de tomates, resultados que se muestran en la Figura 6.8.



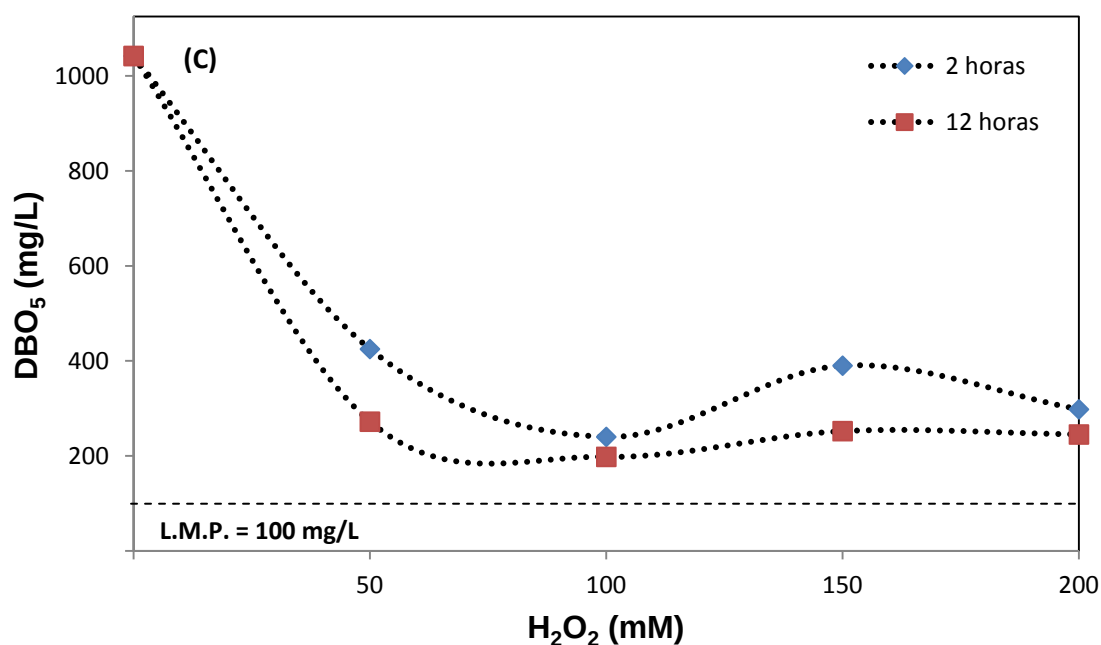
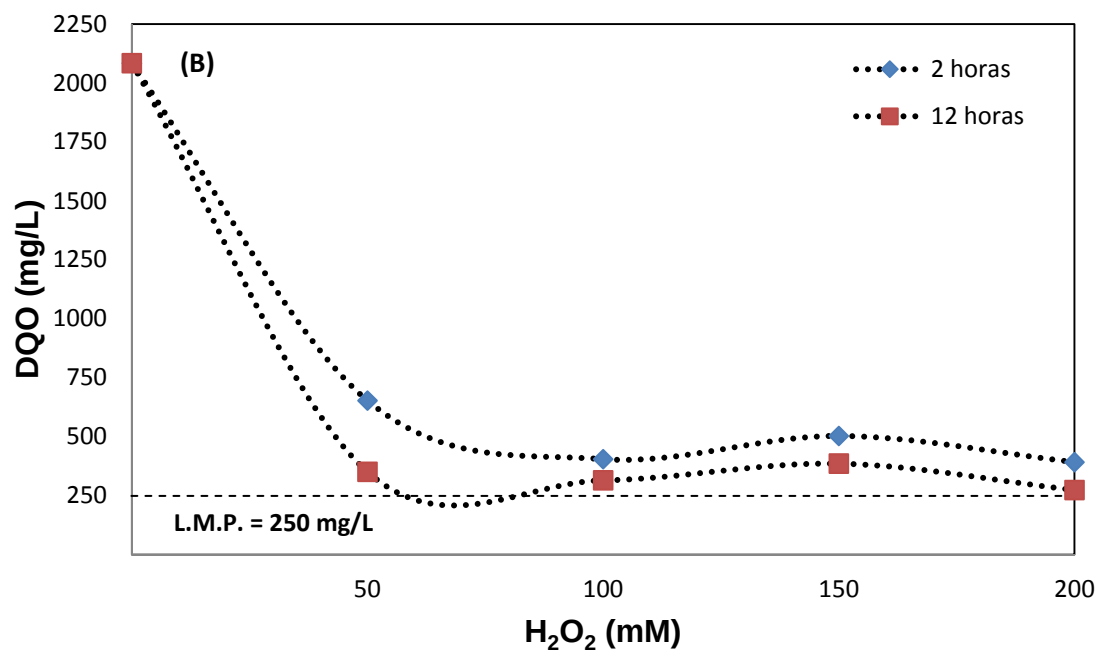


Figura 6.8. Variación del a) COT, la b) DQO y la c) DBO₅ luego de 2 y 12 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, y 200 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 2.5 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de tomates.

Se puede evidenciar que a las 12 horas de tratamiento el COT disminuye en alrededor de 80 mg/L con respecto a las 2 horas de reacción. La DQO desciende desde 2000 mg/L hasta 300-500 mg/L, existiendo una diferencia poco

significativa entre las 2 y 12 horas (Figura 6.8b). La DBO_5 (Figura 6.8c) también se reduce significativamente a las 2 horas de reacción, obteniéndose una remoción entre 50% y 70%. Cabe mencionar el apreciable aumento que experimenta el índice de biodegradabilidad que crece desde 0,50 hasta alrededor de 0,78, el mismo que nos ayuda a predecir desde ya el buen resultado que podría tener el aplicar un tratamiento biológico posterior. Finalmente, en cuanto a la variación de estos parámetros conforme el aumento de la dosificación de peróxido no se evidencia una notable diferencia; por lo que, sobre la base de los resultados obtenidos con el agua de procesamiento de cerezas M1, se concluye que la dosis óptima de peróxido de hidrógeno se encuentra entre 100 mM y 200 mM, seleccionándose 100 mM con el objeto de reducir costos.

Se realizó además un conjunto de pruebas con los reactivos de Fenton al agua residual de procesamiento de tomates, con el fin de determinar la cinética de remoción de la DQO, resultados que se muestran en la Figura 6.9.

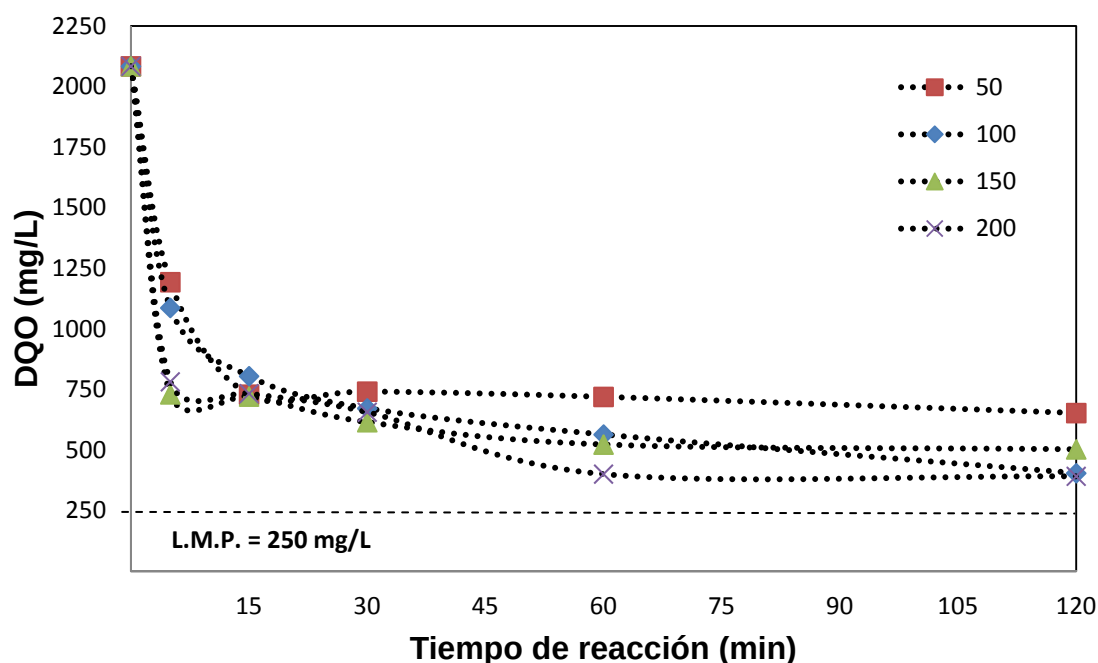


Figura 6.9. Variación de la DQO durante las reacciones de Fenton aplicando 50, 100, 150, y 200 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 2.5 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$. Efluente proveniente del procesamiento de tomates.

La Figura anterior demuestra que con una dosis entre 100 mM y 200 mM H_2O_2 se obtienen mayores remociones que con 50 mM H_2O_2 . Cabe destacar que a los 60 minutos de tratamiento, los resultados no varían significativamente con respecto a los 120 minutos, por lo que podría considerarse reducir el tiempo de tratamiento.

Se evidencia un aumento en la conductividad desde 1.1 mS/cm hasta 2.63 - 2.67 mS/cm. Esto se debe básicamente a los ajustes de pH y las sales empleadas como reactivos de Fenton [48]. De acuerdo a la ley ambiental ecuatoriana, la conductividad máxima aceptada en agua de riego es 3, que corresponde a un grado de restricción moderado [49]. Esto conlleva a prestar mucha atención en las dosificaciones que se realicen de sulfato de hierro (II), de tal manera que se evite sobrepasar los límites máximos mencionados. Además, los ajustes de pH pueden realizarse con ácidos y bases que posean iones nutrientes tales como KOH, KHCO_3 y HNO_3 , sobre todo si se van a aplicar métodos biológicos posteriormente. El pH, por otro lado, disminuye de 3 a 2.75, probablemente debido a la formación de ácidos orgánicos en el proceso de degradación [50].

6.6.1. Efecto de la dosis de sulfato de hierro

Es de amplio conocimiento el uso de sales ferrosas para incrementar la velocidad de degradación de la materia orgánica [51], sin embargo, una elevada adición del catalizador causa efectos secundarios no deseados, como el incremento de la cantidad de Sólidos Disueltos Totales (TDS) en la muestra a niveles no permitidos por la ley [49]. Por esta razón, se realizará un estudio enfocado en determinar la concentración de sulfato ferroso apropiada para el proceso de Fenton aplicado a las muestras de agua residual de la industria alimenticia. Estudios previos [25, 52] muestran que la dosis óptima de catalizador obedece a relaciones $\text{H}_2\text{O}_2\text{:Fe(II)}$ que varían desde 10:0.1 hasta 10:3.

Con el fin de identificar la dosis óptima de Fe(II) en las reacciones de Fenton con el efluente de industrias de alimentos, se procedió a realizar distintas

pruebas experimentales empleando concentraciones de FeSO_4 de 0.5, 1, 1.5, 2 y 5 mM, correspondientes a las relaciones $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe(II)}$ de 10:0.1, 10:0.2, 10:0.3, 10:0.4 y 10:1, respectivamente, manteniendo constante la dosis de H_2O_2 en 50 mM. En la Figura 6.10 se observa la remoción de COT al cabo de 1 y 12 horas de reacción.

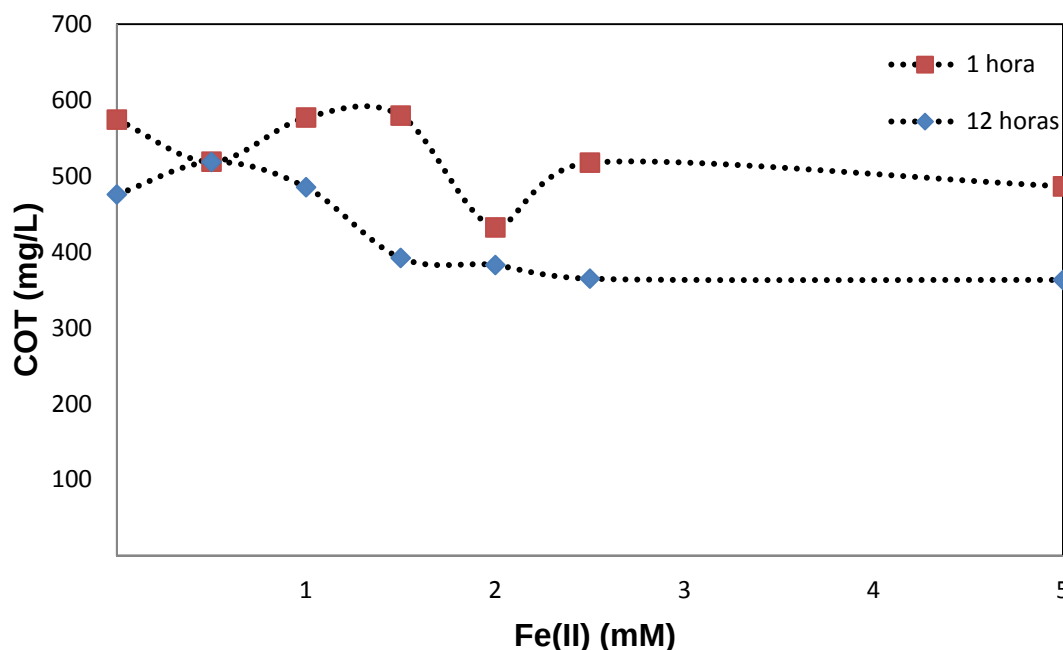


Figura 6.10. Variación del COT luego de 1 y 12 horas de reacción aplicando 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 5 mM Fe (II) manteniendo una dosis de 50 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$. Efluente del procesamiento de tomates.

Se observa que el COT alcanza valores menores al esperar 12 horas de reacción. Por otro lado se observa que a las 2 horas de reacción el COT no disminuye considerablemente para dosis de Fe(II) que van desde 0.5 a 1.5 mM, sin embargo se observa que la remoción es mayor al utilizar las dosis de 2 y 5 mM de Fe(II). Al esperar 12 horas de reacción donde se ve que la reacción llega a su equilibrio se determina que no existe diferencia de remoción de materia orgánica para dosis entre 1.5 a 5 mM, por lo cual se toma la dosis de 1.5 mM de Fe(II) como dosis óptima. Por otro lado, en la Figura 6.11 se muestra la conductividad con respecto al tiempo a diferentes concentraciones de reactivos de Fenton.

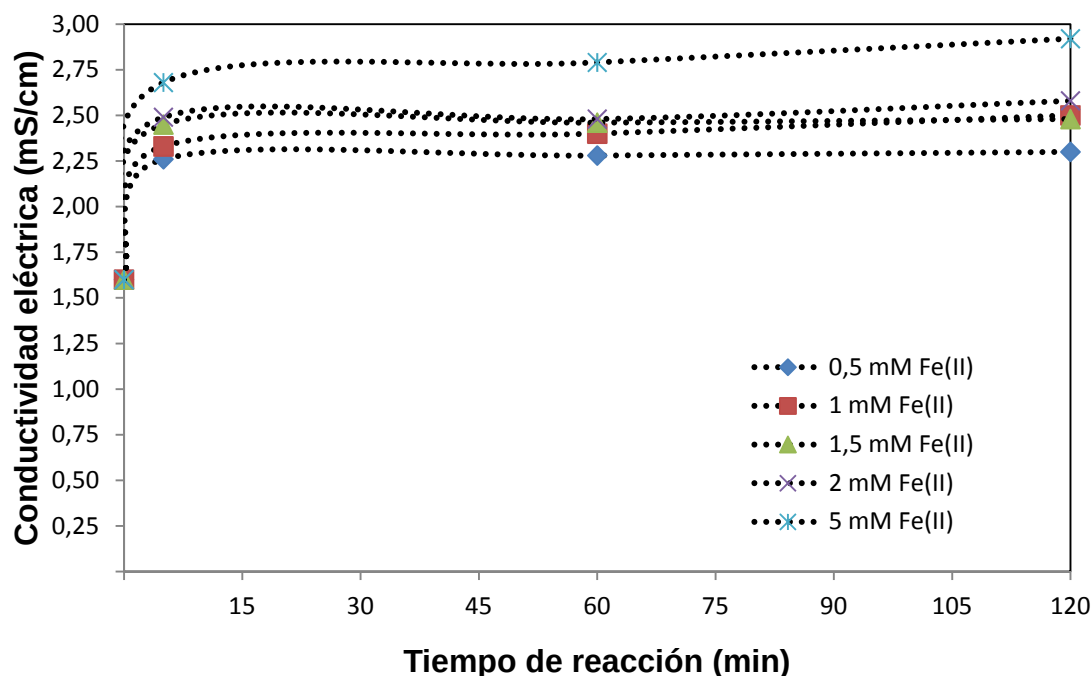


Figura 6.11. Variación de la conductividad eléctrica durante las reacciones de Fenton aplicando 0,5, 1, 1,5, 2 y 5 mM Fe (II) manteniendo una dosis de 50 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ C$. Efluente del procesamiento de tomates.

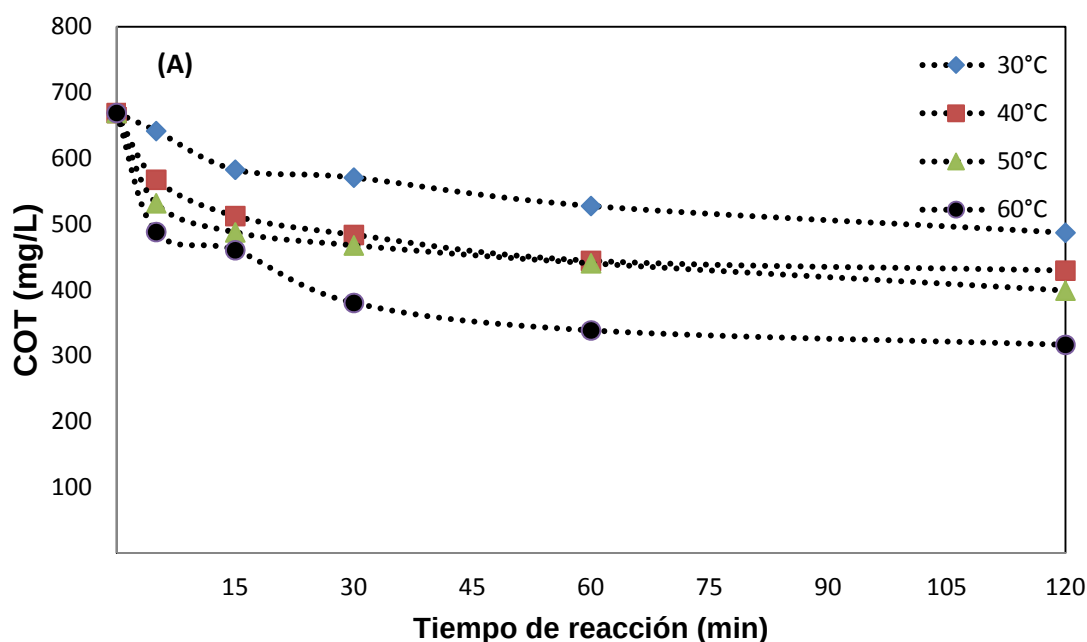
Al incrementar la dosis de Fe(II), se genera un aumento en la conductividad [53]. Al final de los tratamientos aplicados, la conductividad resulta estar dentro de un rango entre 2.30 mS/cm a 2.92 mS/cm (Figura 6.11). Siendo la conductividad inicial 1,6 mS/cm, se deduce que existe un incremento entre el 44% al 82%, valor que prácticamente se genera en los primeros minutos de reacción y que aumenta levemente a lo largo del tiempo.

La remoción del color obtenida gira alrededor del 40-60%, porcentaje que se reduce al aumentar la dosis de hierro. En aguas residuales de tipo alimenticio no se logran remociones mayores a las mencionadas [54, 55]. Por otro lado, se observa una reducción del pH conforme se incrementa la dosis de Fe(II). El valor se reduce desde 3 hasta un rango entre 2.75 y 2.62.

6.6.2. Efecto de la temperatura en las reacciones de Fenton

Como se ha indicado en el capítulo 2 las reacciones de Fenton son endotérmicas, y la velocidad de oxidación se incrementa conforme aumenta la temperatura [56]. El incremento de la temperatura es una alternativa aplicada en estudios anteriores para acelerar la velocidad de reacción [57, 58]. Sin embargo, al sobrepasar cierto grado de temperatura, ocurre una descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua [59]. De acuerdo a estudios anteriores, en los cuales se reportan variaciones considerables en la remoción de materia orgánica de muestras de agua residual a distintas temperaturas de operación, el rango recomendable de esta variable se encuentra entre 25°C y 45°C a presión atmosférica [41, 60, 61].

Con el fin de optimizar el tiempo de espera (12 horas) y conseguir iguales o mejores niveles de remoción que los obtenidos a 25°C, se analizará el efecto que causaría incrementar la temperatura en las reacciones de Fenton aplicadas al agua residual investigada. Se realizaron pruebas empleando 50 mM de H_2O_2 con 1.5 mM Fe(II) a temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C y 60°C (Figura 6.12).



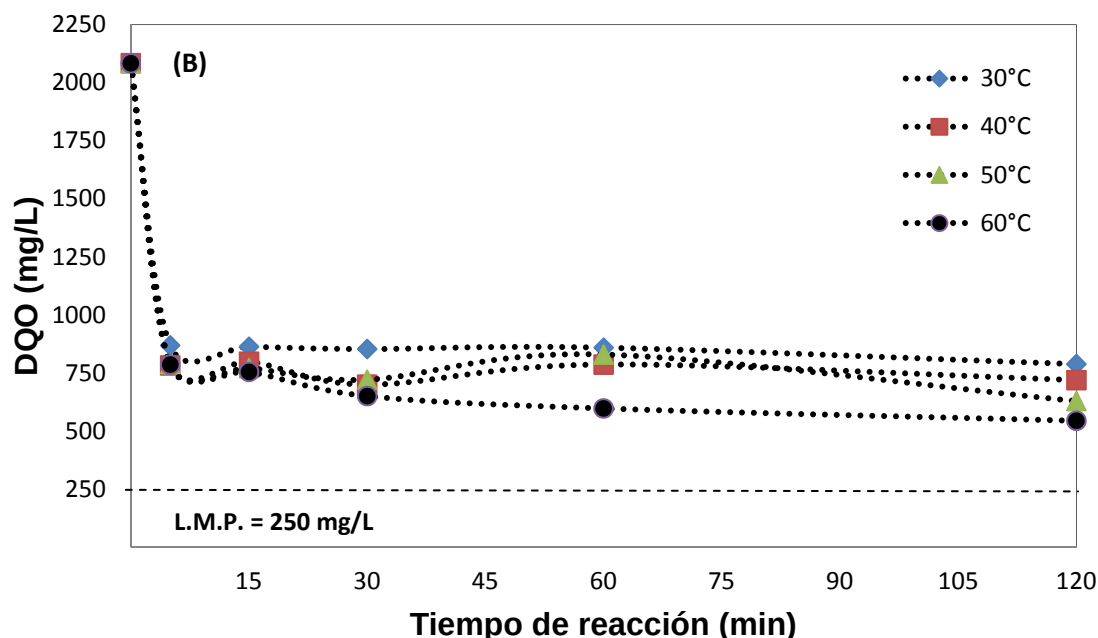


Figura 6.12. Variación del a) COT y la b) DQO durante las reacciones de Fenton aplicando 50 mM H_2O_2 y 1.5 mM Fe(II) a 30°C, 40°C, 50°C y 60°C. Efluente del procesamiento de tomates.

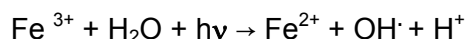
Se observa que desarrollando las reacciones a temperaturas de 30°C y 40°C a las dos horas de reacción se obtuvo un COT de 487 mg/L y 429 mg/L, lo que corresponde a 27% y 36% de remoción de materia orgánica. Sin embargo, al realizar una medición luego de las 24 horas de tratamiento dejando reposar el agua tratada a temperatura ambiente, se logró reducir el COT de los dos reactores a 335 mg/L y 354 mg/L, respectivamente, es decir, la remoción de COT se incrementó en 31% y 17%, con respecto al COT de 2 horas. Al utilizar temperaturas de 50°C y 60°C el COT a las dos horas de reacción disminuye hasta 399 mg/L y 316 mg/L (40% y 53% de remoción). No se reportan cambios significativos luego de las 24 horas de tratamiento, por lo cual se concluye que al trabajar a 50°C y 60°C, las reacciones de Fenton se aceleran logrando el equilibrio en 2 horas.

Es importante reconocer que resultados muy similares de remoción de materia orgánica se obtienen a temperatura ambiente pero con dosis de 50

mM de H₂O₂ y de 5 mM de Fe(II). Por lo tanto, el incremento de eficiencia obtenido no justifica el importante aumento del coste económico que supondría aumentar la temperatura a 60°C, excepto que durante los procesos de producción se aproveche la temperatura del agua residual que se descarga que en ocasiones alcanza los 60°C.

6.7. Proceso de foto-Fenton

El proceso de foto-Fenton se basa en la oxidación acelerada de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos, provocada por la energía transmitida por una fuente de luz [60, 62]. Teóricamente, en las reacciones de Fenton el Fe²⁺ actúa como catalizador en la descomposición del H₂O₂ dando lugar a la formación de radicales OH[·], en esta reacción los iones Fe³⁺ se van acumulando a medida que los iones Fe²⁺ se consumen y la reacción se detiene finalmente [53]. En el proceso de foto-Fenton ocurre una regeneración fotoquímica que reduce el ión férrico a ion ferroso, de acuerdo a la siguiente ecuación [63, 64]:



Se llevaron a cabo pruebas aplicando los reactivos de Fenton en reactores de 250 ml ubicados dentro de un compartimiento completamente cerrado en el que se irradiaba luz ultravioleta empleando lámparas con una λ de máxima intensidad de 275 nm. Antes de iniciadas las reacciones de foto-Fenton, se reguló el pH de las muestras de agua residual a 3 con ácido sulfúrico 1 M, posteriormente se agregaron los reactivos químicos. De acuerdo al análisis realizado, las dosis óptimas de reactivos de Fenton para el tratamiento de cerezas y tomates es de 100 mM H₂O₂ y 2.5 mM Fe(II) en estado sólido, dado que entre 100 y 200 mM de H₂O₂ y 2.5 mM Fe(II) se mostró la mayor remoción de materia orgánica. La reacción se realizó durante 2 horas y se tomaron muestras de 50 ml a los 5, 15, 30, 60 y 120 minutos de reacción para medir la conductividad eléctrica del agua, el

pH, la concentración de peróxido de hidrógeno, temperatura, COT, DQO y DBO₅. Las Figuras 6.13 y 6.14 muestran los reactores empleados y el aspecto de las muestras en las distintas fases del tratamiento.



Figura 6.13. Efluente original regulado a pH 3 (izquierda), y efluente con 100 mM H₂O₂ y 2.5 mM Fe(II) al inicio de la reacción (derecha).

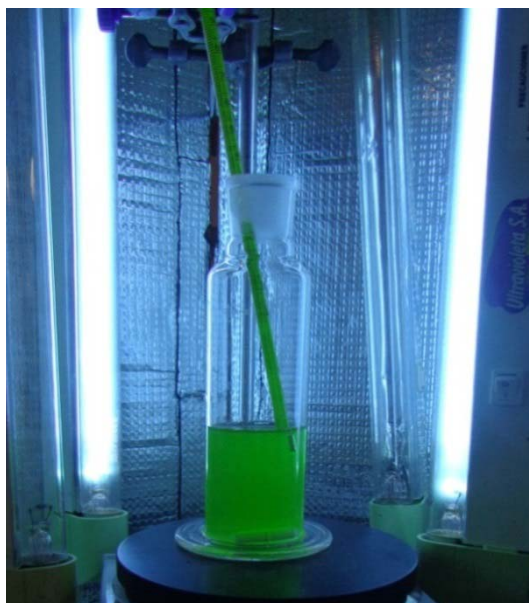
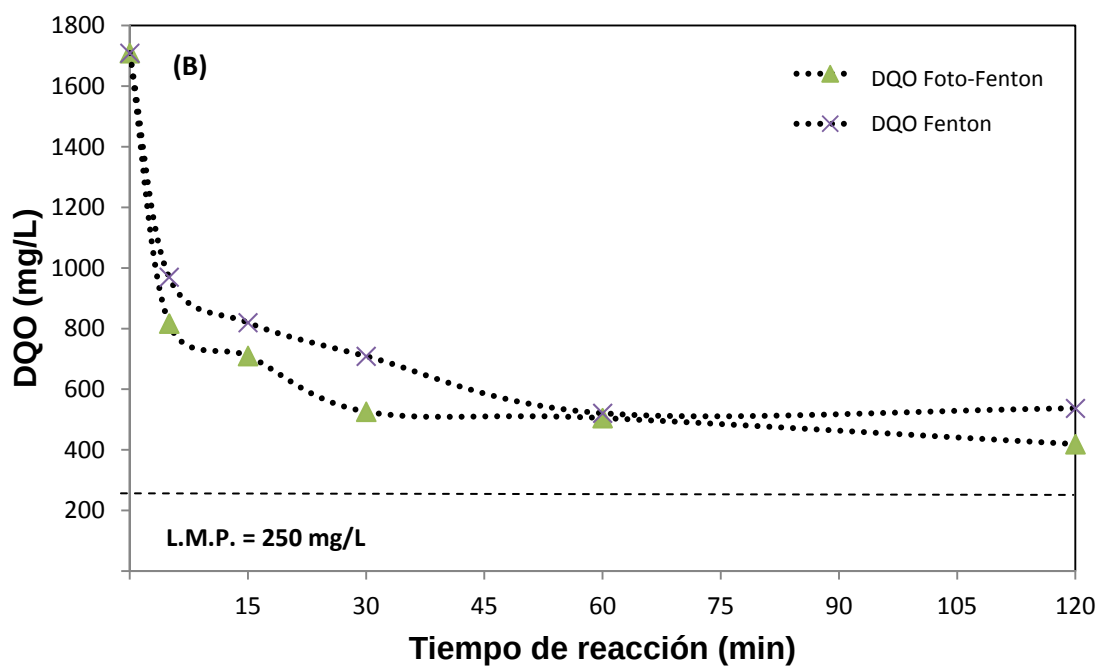
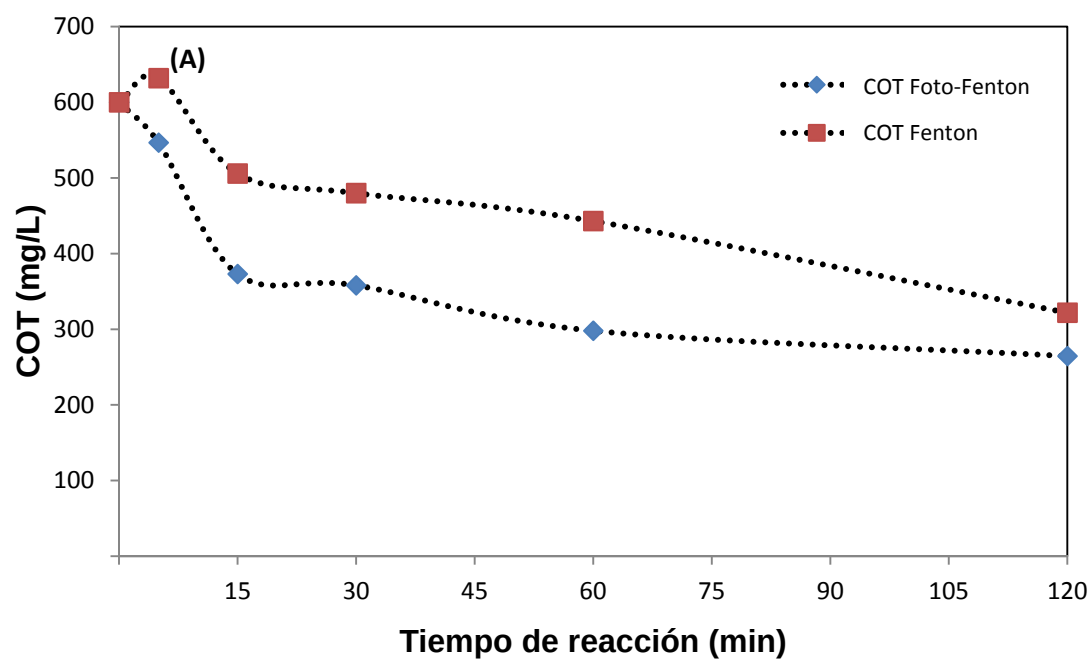


Figura 6.14. Aspecto del efluente durante el tratamiento de foto-Fenton con 100 mM H₂O₂ y 2.5 mM Fe(II) a las 2 horas de reacción.

En la Figura 6.15, a efectos comparativos, se muestran los resultados de DQO, COT, y DBO₅ que se obtuvieron luego de aplicar los procesos de Fenton y de foto-Fenton.



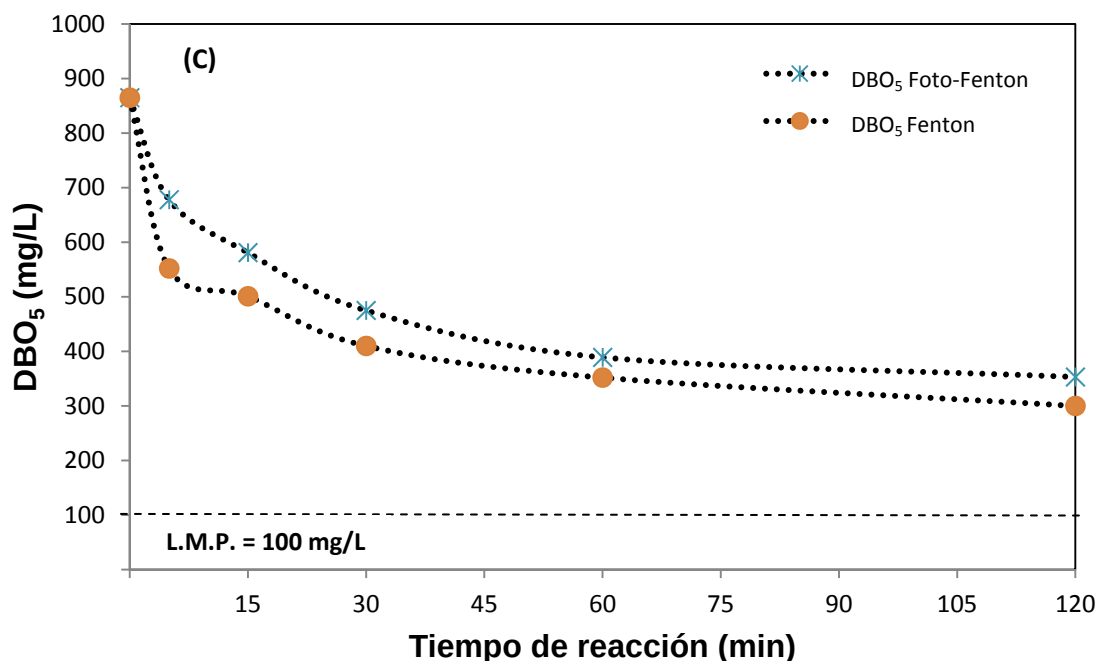


Figura 6.15. Variación del a) COT, la b) DQO y la c) DBO₅ durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton aplicando 100 mM H₂O₂ y 2,5 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.

El COT experimenta una variación sobrepasando en 10 puntos porcentuales el resultado obtenido en el proceso de Fenton, alcanzando un valor de 264,5 mg/L a las dos horas de tratamiento. En cuanto a las concentraciones de la DQO y la DBO₅ el aumento con respecto al proceso de Fenton es de 6 puntos porcentuales a las dos horas de tratamiento.

La Figura 6.16 muestra el aumento del índice de biodegradabilidad a lo largo del tiempo luego de aplicar ambos tratamientos de oxidación, desde 0,50 hasta 0,73, valores alcanzados a las 2 horas de tratamiento.

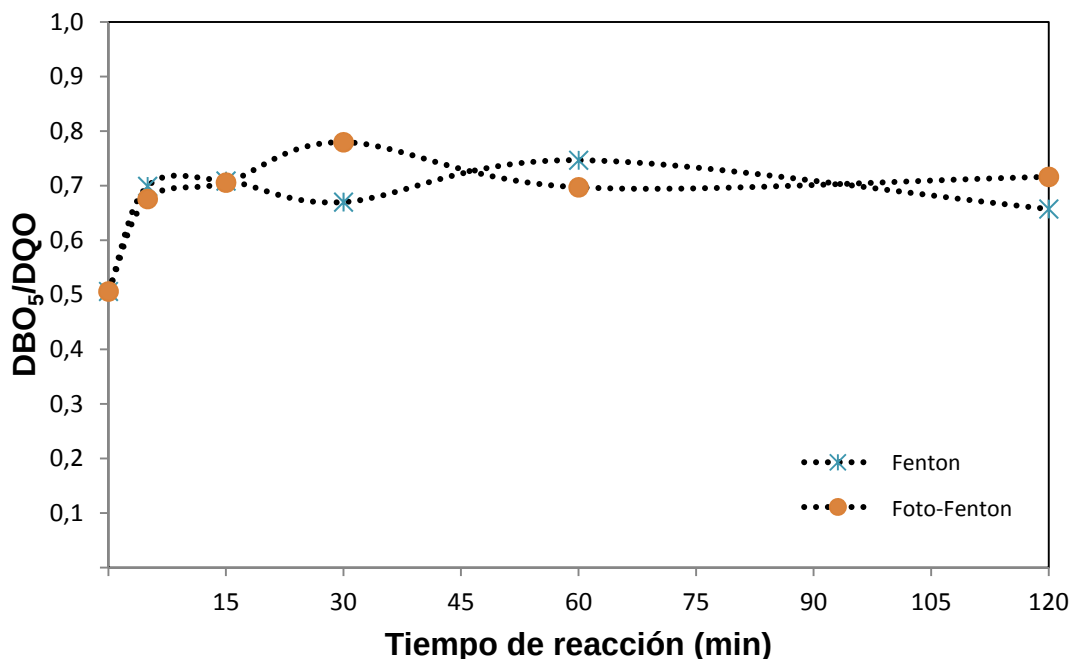


Figura 6.16. Variación del índice de biodegradabilidad durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton aplicando 100 mM H_2O_2 y 2,5 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$. Efluente del procesamiento de cerezas.

La variación del índice de biodegradabilidad no difiere representativamente entre procesos, factor importante a tomar en consideración si se desea abaratar costes aplicando el proceso de Fenton sin radiación UV. Por otro lado, como ya se había mencionado, el aumento de este indicador, eleva la probabilidad de que la materia orgánica remanente sea degradada mediante un post-tratamiento con biofiltros [65]. En la Figura 6.17, se muestra la variación del pH y la conductividad eléctrica antes y después de aplicar 100 mM H_2O_2 y 2,5 mM Fe(II) .

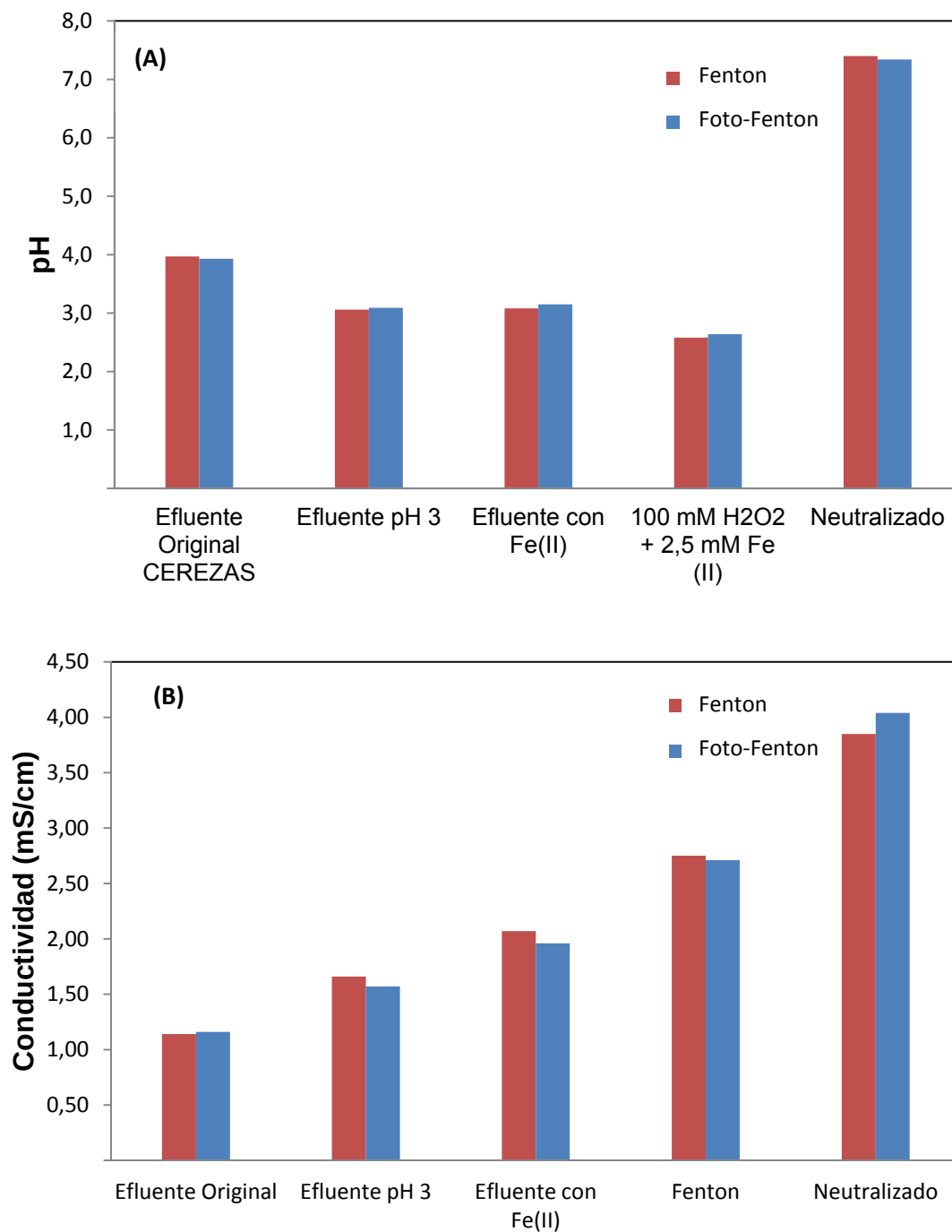


Figura 6.17. Variación del a) pH y la b) conductividad eléctrica antes y después de la reacción de oxidación aplicando 100 mM H₂O₂ y 2,5 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.

La variación del pH durante los procesos de tratamiento se muestra en la Figura 6.17a, tanto para el tratamiento de Fenton como para el proceso de foto-Fenton. Se observa una disminución del pH en ambos tratamientos de 3 hasta 2.63 aproximadamente, evidenciándose una diferencia significativa nula entre los dos procesos. En un estudio realizado por L. Friedrichl *et al.* (2012) [66], se realizó un seguimiento a la concentración de los ácidos oxálico y fórmico durante reacciones de Fenton, observándose, en el caso del ácido oxálico, un importante incremento de la concentración desde 0,1 mM hasta 2,5 mM, ocurriendo en consecuencia una reducción en el pH. El ácido oxálico y fórmico han probado ser los dos intermediarios más refractarios y no se pueden detectar sino hasta el final de la reacción, de acuerdo a otros autores [67]. De esta manera, se concluye que la leve reducción del pH presentada en Figura 6.17a, se debe básicamente a que durante las reacciones de Fenton se producen simultáneamente ácidos orgánicos como productos de la oxidación. La reducción del pH es un indicador del avance de la reacción, al no existir diferencia en la disminución de pH al aplicar radiación UV, se puede inferir que el grado de avance de las reacciones no está siendo mejorado significativamente al utilizar radiación UV.

En la Figura 6.17b se observa que la conductividad eléctrica del efluente durante el proceso de tratamiento aumenta primeramente al regular el pH a 3, luego aumenta en aproximadamente 0.5 mS/cm al añadir el sulfato ferroso. Durante el tratamiento de Fenton se observa que a medida que avanza la reacción la conductividad eléctrica aumenta en aproximadamente 0.8 mS/cm. Y finalmente el proceso de neutralizado para precipitar el Fe(II) presente, causa un incremento de la conductividad de 1 mS/cm. En la Figura 6.18 se muestra la evolución de la concentración de H_2O_2 durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton.

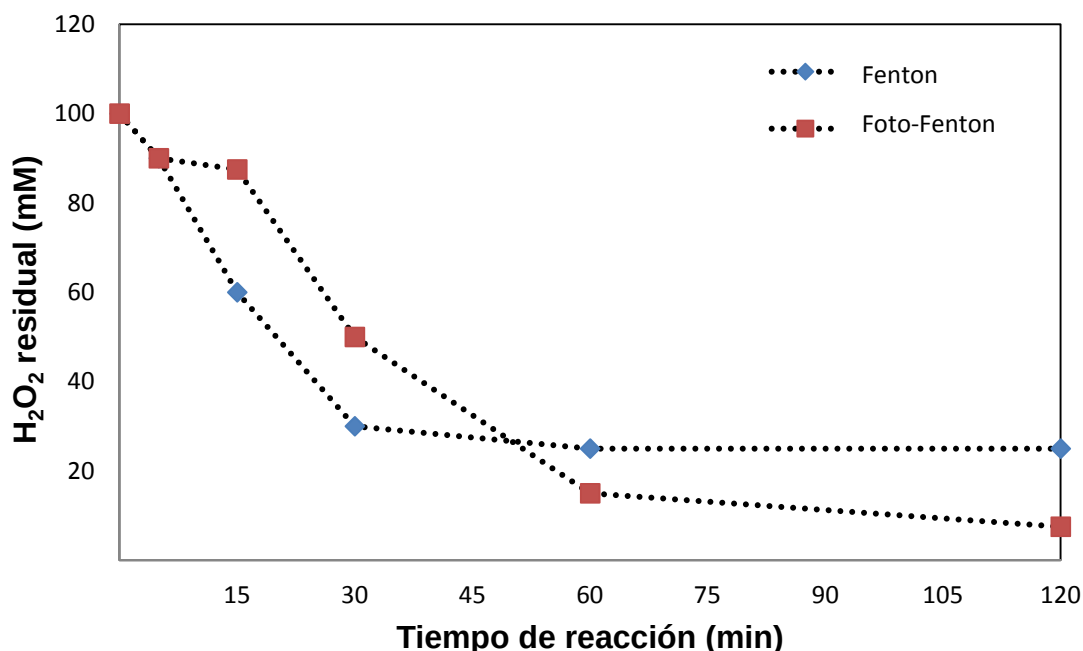


Figura 6.18. Variación del peróxido de hidrógeno residual durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton aplicando 100 mM H_2O_2 y 2.5 mM Fe(II) . Efluente del procesamiento de cerezas.

Prácticamente la reacción ocurre en la primera hora del tratamiento, dado que llega a consumirse el peróxido en un 75% en el tratamiento de Fenton y en un 85% en el de foto-Fenton. A las dos horas de tratamiento si bien el proceso de Fenton ha llegado al equilibrio, el proceso de foto-Fenton muestra que este tiempo la reacción llega a completarse con un 92.5% de eficiencia. Airton *et al.* [68] investigaron la eliminación del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) diluido en una concentración de 1 mM en agua destilada. El EDTA es un aditivo empleado como conservante en el procesamiento de mayonesas, salsas y otros aderezos para extender la vida útil del producto [69], el cual es removido en un 90% durante los primeros seis minutos de reacción, empleando peróxido de hidrógeno (10 mM), luz ultravioleta ($\lambda = 258 \text{ nm}$) y ondas microondas, comprobándose la importancia del empleo de la luz UV en el proceso de degradación, pues ésta logra mejores resultados que los obtenidos al aplicar otros tratamientos.

La radiación UV por su lado, incrementa la temperatura del reactor. En la Figura 6.19 se puede observar el incremento de la temperatura de reacción, que se eleva desde 25°C a 29°C.

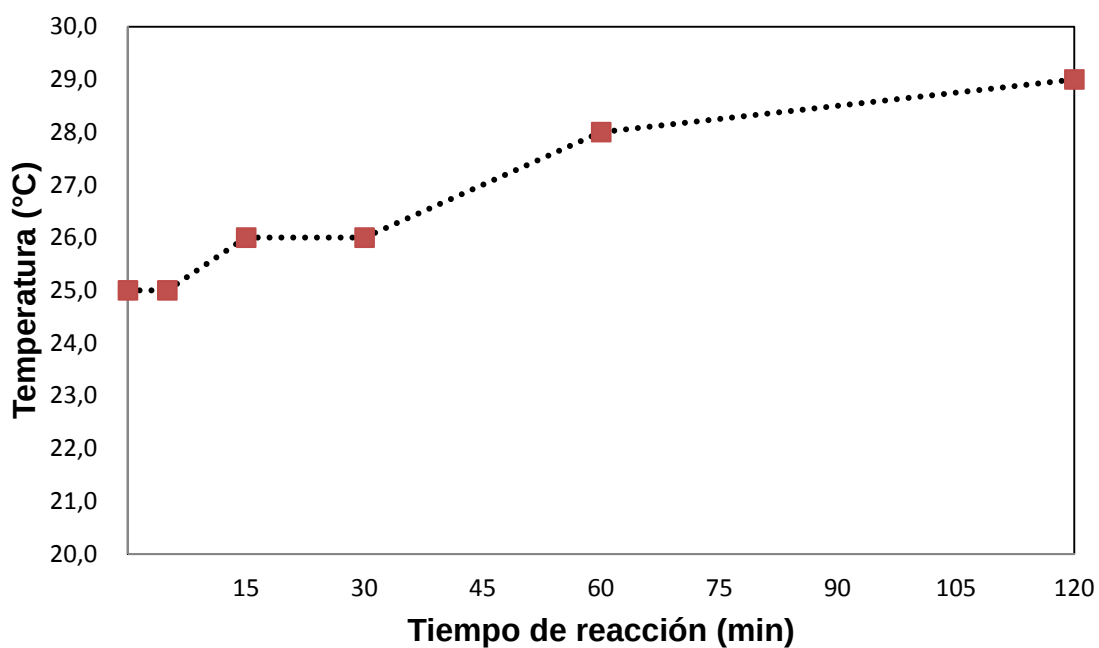


Figura 6.19. Variación de la temperatura durante las reacciones de foto-Fenton aplicando 100 mM H_2O_2 y 2,5 mM Fe(II) . Efluente del procesamiento de cerezas.

En la Figura 6.20 se observa una remoción del COT del agua residual del 64% y 73% al ser tratada con Fenton y foto-Fenton, respectivamente.

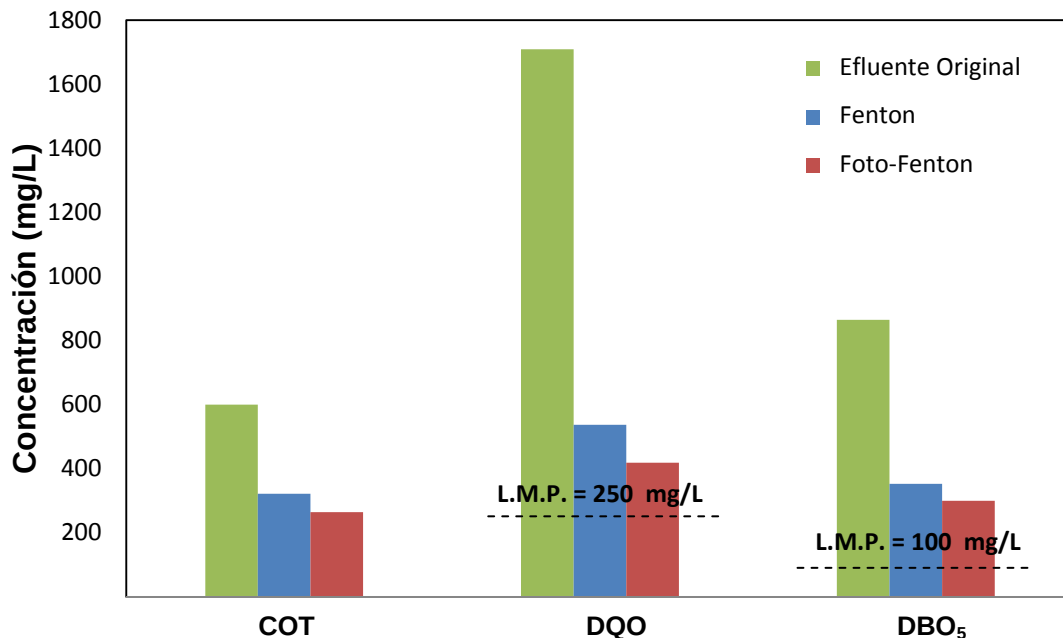


Figura 6.20. Variación del COT, la DQO y la DBO₅ luego de 2 horas de las reacciones de Fenton y foto-Fenton aplicando 100 mM H₂O₂ y 2.5 mM Fe(II); pH 3, T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.

Se puede ver como la radiación UV aumenta en un 9% aproximadamente la eficiencia de remoción de COT, sin embargo sigue siendo un efecto poco significativo para el coste que representa la aplicación radiación. Se puede ver por otro lado, que la DQO alcanzada por el proceso de foto-Fenton es de 279 mg/L, el cual sigue estando por encima del límite permisible de descarga en Ecuador. Esto indica la necesidad de un segundo tratamiento al agua obtenida luego del proceso de Fenton.

6.8. Efecto del estado físico del catalizador de Fe(II)

El tratamiento de efluentes a escala real conlleva el manejo de mayores volúmenes de reactivos. La adición del catalizador en estado sólido facilita el manejo del proceso. Por tanto, con el objetivo de determinar si de algún modo el estado físico en el que se agrega el catalizador FeSO₄ afectaría la efectividad del tratamiento de oxidación aplicado, se realizaron pruebas aplicando una dosis de

100 mM de H_2O_2 y 2.5 mM de Fe(II) a pH 3 y temperatura ambiente. En un reactor de 5 litros se dosificó el catalizador en estado sólido (Figura 6.21), y en otro se lo agregó en solución. La concentración de la solución fue 3 M y fue elaborada a partir de 0,2224 g de FeSO_4 en 25 ml de agua destilada, de la cual se tomaron 4.17 ml (correspondientes a 2.5 mM Fe(II)). El porcentaje de agua añadida por parte de la solución al reactor de 5 litros, es de apenas 0,08%.



Figura 6.21. Reactor de 5 L de capacidad con agitación continua para el tratamiento de Fenton del efluente de la industria de alimentos.

En la Figura 6.22 se muestran los valores de pH y conductividad eléctrica obtenidos luego de dos horas del proceso de Fenton.

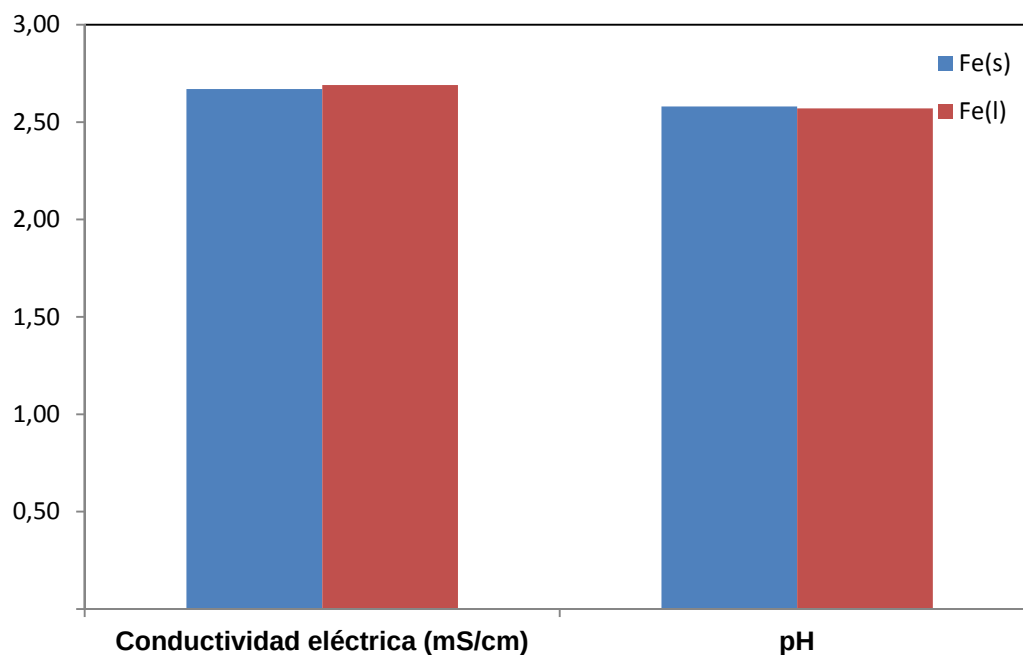


Figura 6.22. Variación de la conductividad eléctrica y el pH luego de 2 horas de reacción aplicando 100 mM H_2O_2 y 2.5 mM Fe(II) en estado sólido y en solución. Efluente del procesamiento de cerezas.

No existe una diferencia significativa tanto en el pH final como en la conductividad eléctrica alcanzada al variar el estado físico del catalizador Fe(II). En la Figura 6.23 se presenta la DQO y la concentración del COT lograda a las 2 horas de reacción luego de aplicar el catalizador en estado sólido y en solución.

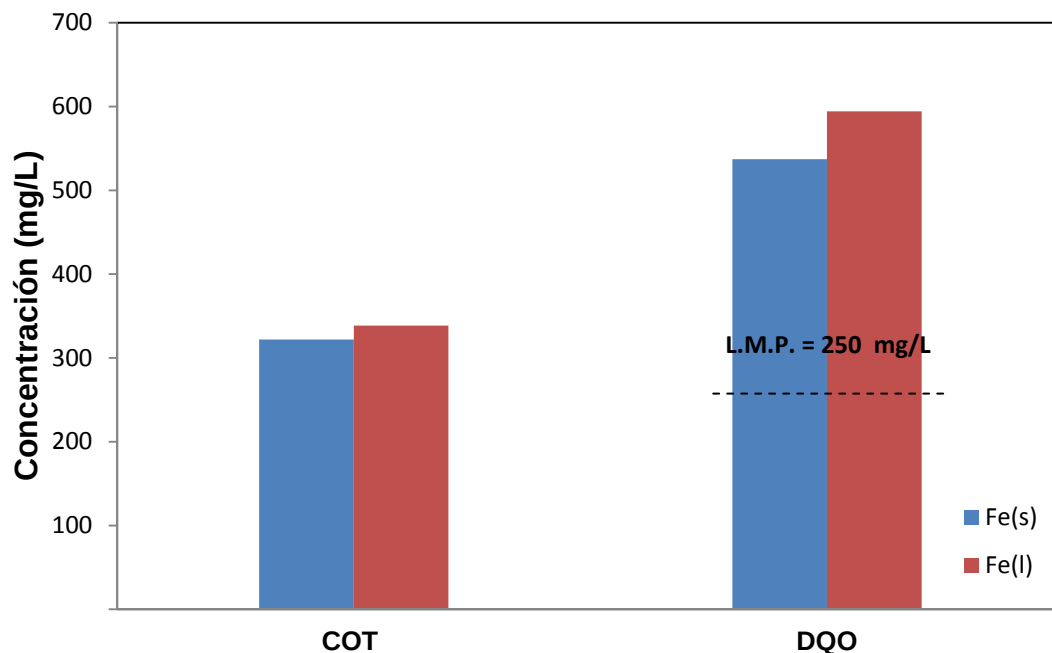


Figura 6.23. Variación del COT y la DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 100 mM H_2O_2 y 2.5 mM Fe(II) en estado sólido y en solución. Efluente del procesamiento de cerezas.

Se observa que la reacción al utilizar el catalizador en estado sólido remueve un 5% más de COT que en disolución, y reduce sólo un 9% más la DQO. De esta manera, se concluye que el efecto que podría causar el estado físico del catalizador agregado en las reacciones de Fenton, en este tipo de aguas residuales, no supone en ningún caso una reducción importante de la eficiencia del proceso.

6.9. Análisis de lodos generados en las reacciones de Fenton

6.9.1. Análisis de corrosión de los lodos

Los lodos producidos en el tratamiento de Fenton (100 mM H_2O_2 y 2.5 mM Fe(II)) de una muestra del procesamiento de cerezas (M1), fueron neutralizados y sometidos a distintos análisis para determinar su corrosividad, reactividad,

explosividad, toxicidad, inflamabilidad y si representan un riesgo biológico para el ambiente.

El análisis de corrosividad consistió en colocar 100 ml de lodo en 3 recipientes de plástico, introduciendo una lámina de cobre, zinc y hierro en cada uno, de tal manera que el lodo recubra en su totalidad el área de las placas. Los ensayos se realizaron en laboratorio, a temperatura ambiente. La Tabla 6.4 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 6.4. Velocidad de corrosión del cobre, zinc y hierro provocada por lodos generados en las reacciones de Fenton del efluente del procesamiento de cerezas.

	Cobre	Zinc	Hierro
Masa Inicial	26,2752	12,7849	14,6111
Masa final	26,2298	12,7422	14,5821
Superficie de la placa (cm²)	23,22	65,12	55,88
Densidad del metal (g/cm³)	8960	7140	7870
Volumen (cm³)	100	100	100
Tiempo (h)	95	70	70
Velocidad de corrosión (mm/año)	0,00002	0.000001	0.00008

En la Figura 6.24, se muestran las placas de cobre, zinc y hierro, antes y después de la prueba. En general no se observó desgaste de la placa de hierro, dicho resultado puede ser verificado por la baja velocidad de corrosión que se muestra en la Tabla 6.4. Los resultados muestran que los lodos generados en el proceso de Fenton con las dosis mencionadas no son corrosivos.



Figura 6.24. Aspecto de las láminas empleadas en la prueba de corrosividad: a) cobre, b) zinc, y c) hierro; antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo con lodos generados en las reacciones de Fenton.

6.9.2. Análisis de reactividad de los lodos

La prueba de reactividad se realizó colocando 1 gramo de muestra de lodo en vidrios reloj, y añadiendo 1 ml de NaOH 1M y 1 ml de H_2SO_4 1M, tal como se muestra en la Figura 6.25.

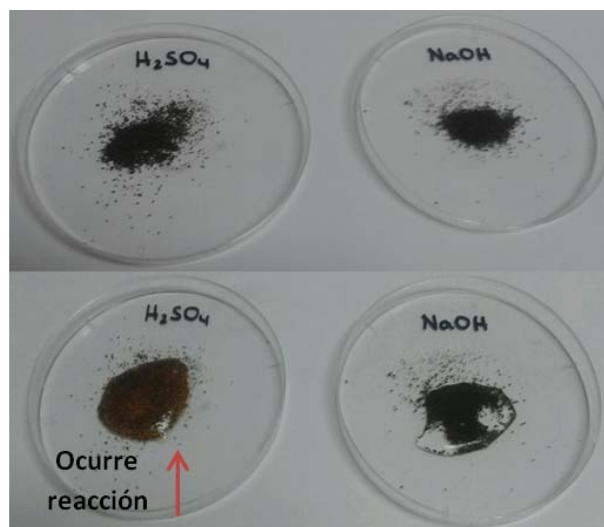


Figura 6.25. Lodos generados en las reacciones de Fenton durante la prueba de reactividad: a) antes y b) después de agregar NaOH y H_2SO_4 .

Se observó burbujeo cuando el lodo generado por la sedimentación entró en contacto con el ácido, sin embargo al estar en contacto con la base el líquido no reaccionó. No se observa desprendimiento de vapores, ni humos, por lo que puede aseverarse que los lodos generados en el tratamiento de las aguas residuales de la industria de alimentos no son reactivos.

Por otro lado, los lodos obtenidos por las reacciones de Fenton dieron un resultado “negativo” a las pruebas de toxicidad, inflamabilidad y explosividad, lo que demuestra que la gestión de los lodos generados es de bajo riesgo y de bajo coste.

6.10. Aplicación de métodos biológicos combinados

Como resultado de la degradación de materiales orgánicos complejos en ácidos orgánicos fragmentados, el efluente pre-oxidado, generalmente, se torna más apto para tratamientos convencionales, como floculación o biotratamiento. [67, 70]. Bressan *et al.* [71] realizaron algunos experimentos con agua residual proveniente de procesos de extracción de aceite de oliva, en los que la DQO se remueve en 80-90% luego de la aplicación de un proceso de Fenton y un

tratamiento biológico que complementa la degradación de los compuestos volátiles y no volátiles residuales en CO₂ y biomasa. En base a estos antecedentes que demuestran la efectividad que poseen los tratamientos biológicos luego de un tratamiento de oxidación avanzada, se usarán biofiltros percoladores a escala de laboratorio para comprobar si se logran obtener similares resultados. Se ha determinado que los resultados obtenidos luego del tratamiento de Fenton y foto-Fenton indican que el efluente aún no cumple la normativa nacional de vertido al alcantarillado sanitario [49] en lo que respecta a DQO y DBO₅, estos parámetros deben ubicarse por debajo de 250 mg/L y 100 mg/L, respectivamente. Sin embargo, el aumento del índice de biodegradabilidad obtenido con las reacciones de Fenton y el hecho de que los métodos biológicos de tratamiento son más económicos que los físico-químicos motivó el estudio de la aplicación de biofiltros a las muestras previamente tratadas con el proceso de Fenton.

6.10.1. Combinación del tratamiento de Fenton con biofiltros aplicado al efluente de procesamiento de cerezas

Se utilizaron filtros de balsa blanca (*Ochroma pyramidale*) de 15 cm de altura, acondicionados durante 7 días con agua residual doméstica de una laguna de oxidación del Campus Prosperina de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (Guayaquil-Ecuador), a fin de facilitar la colonización bacteriana del sustrato [72]. Los filtros se prepararon en botellas de 250 ml a escala de laboratorio. Estos experimentos se realizaron en continuo, dosificando el influente con una bomba peristáltica. Las condiciones de operación se presentan en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Condiciones de operación del filtro de balsa blanca

	Unidades	Valor
Caudal de salida	ml/h	100
Volumen del lecho	ml	250
Tiempo de retención hidráulico nominal	h	2,83



Figura 6.26. Biofiltro de aserrín de balsa blanca a escala de laboratorio empleado en las pruebas.

Se presenta a continuación el esquema de los procedimientos utilizados, con el fin de complementar el proceso de Fenton con el tratamiento biológico utilizando biofiltros con lecho filtrante de balsa blanca. Es importante mencionar que las dosis utilizadas para el proceso de Fenton fueron las determinadas como óptimas según se indica en el apartado anterior.

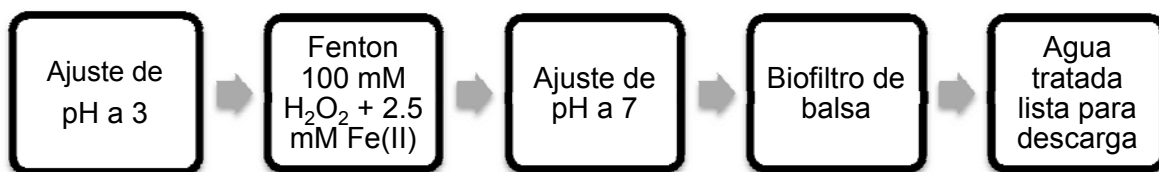


Figura 6.27. Proceso 1, empleado para el tratamiento del afluente de la industria de alimentos.

Los resultados obtenidos de COT y DQO se presentan en la Figura 6.28, donde se indica además el nivel de DQO establecido en la normativa ambiental para descargas a cuerpos de agua dulce. La DQO logra reducirse hasta 171 mg/L, correspondiente a una remoción del 90%.

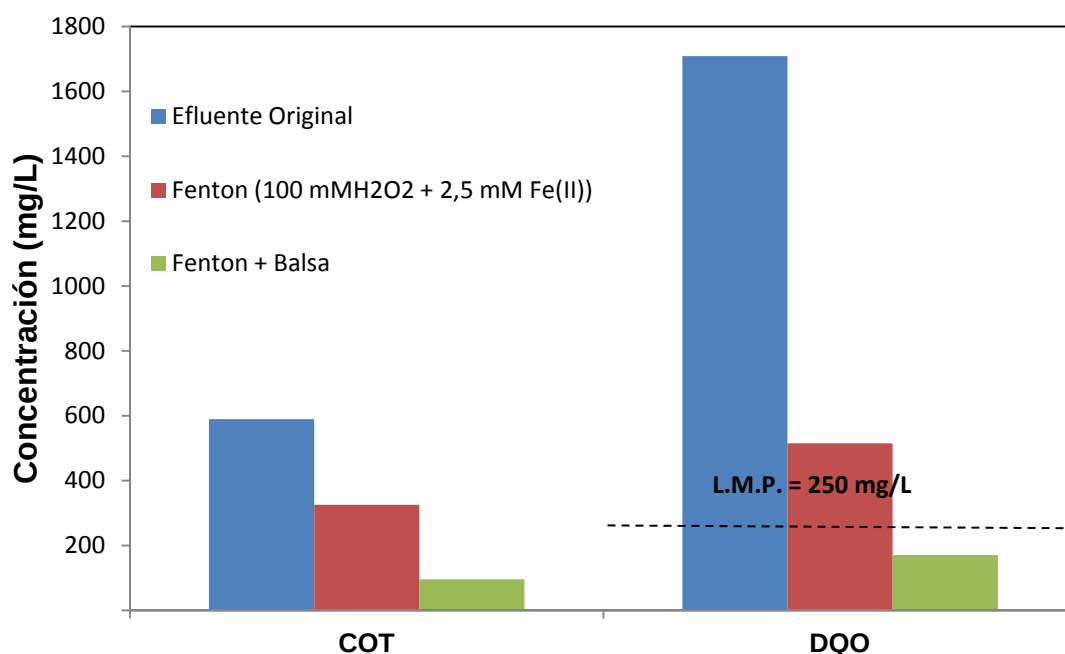


Figura 6.28. Variación del COT y la DQO luego de aplicar el tratamiento de Fenton con 100 mM H₂O₂ y 2.5 mM Fe(II) y el tratamiento con biofiltro de balsa blanca; T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.

Con el fin de disminuir el coste económico de la aplicación del proceso de Fenton, que básicamente viene determinado por costes de los reactivos, se optó por probar la posibilidad de usar el filtro de balsa blanca primero y luego aplicar el proceso de Fenton. La Figura 6.29 muestra el esquema de trabajo desarrollado.

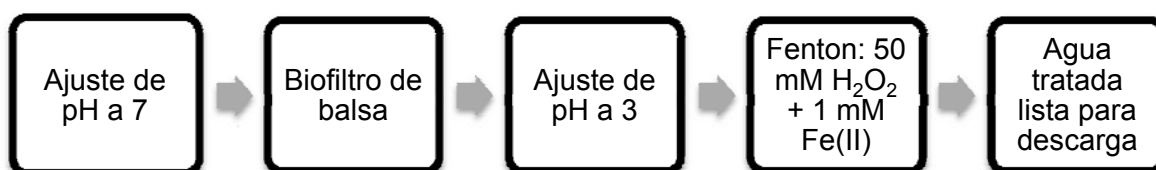


Figura 6.29. Proceso 2, empleado para el tratamiento del efluente de la industria de alimentos.

Los resultados obtenidos de COT y DQO durante estas pruebas se muestran en la Figura 6.30.

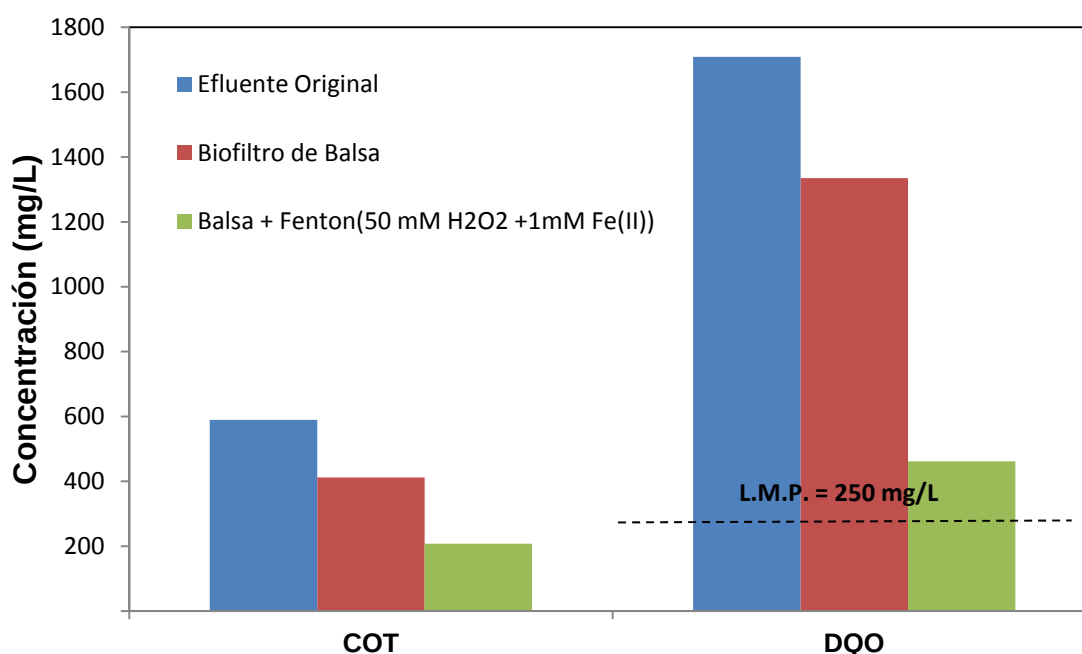


Figura 6.30. Variación del COT y la DQO luego de aplicar el tratamiento con biofiltro de balsa blanca y el tratamiento de Fenton con 50 mM H₂O₂ y 1 mM Fe(II); T=25°C. Efluente del procesamiento de cerezas.

Se observa que el biofiltro de balsa blanca no remueve significativamente la materia orgánica presente, esto se debe a que inicialmente el efluente, a pesar de tener un índice de biodegradabilidad de 0,50, podría contener una importante concentración de compuestos tóxicos que inhiben el proceso de degradación bacteriano, además de que el tiempo de retención hidráulico aplicado fuera demasiado bajo. Por tanto, en las condiciones experimentales aplicadas, el pretratamiento biológico resulta menos eficiente en este tipo de efluentes, caracterizados por tener una alta concentración de DQO y DBO₅ solubles.

6.10.2. Combinación del tratamiento de Fenton con biofiltros aplicado al efluente de procesamiento de fresas

A continuación se procedió a realizar pruebas con biofiltros de balsa blanca en condiciones más cercanas a las de planta piloto. En este caso se emplearon columnas de acrílico de 0.5 m de alto. Se realizó también una columna con picado de palmera ecuatoriana (*Parajubaea cocoides*), con el fin de comparar los lechos de filtrado. El efluente utilizado en estas pruebas fue el proveniente del procesamiento de fresas (M2) y las condiciones de trabajo se indican en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7. Condiciones de operación de los biofiltros.

	Unidades	Valor
Caudal de salida	ml/h	600
Volumen del lecho	ml	883
Tiempo de retención hidráulico nominal	h	2,47



Figura 6.31. Sistema de filtros biológicos de balsa blanca (derecha) y palmera (izquierda).

Antes de la filtración se reguló el pH a 7 con NaOH 1 M, para que la acidez inicial del efluente no redujera la actividad del biofilm de los filtros. Se observó que al neutralizar el efluente, este sufrió un cambio de coloración de amarillo turbio a negro. En ambos tipos de biofiltro, el efluente presentó variaciones en su pH de 7 a 5,4 luego de haberse hecho percolar durante 24 horas; así mismo el color del efluente cambió de negro a gris.

Tabla 6.8. Parámetros fisicoquímicos del efluente proveniente de procesamiento de fresas antes y después de aplicar el tratamiento biológico

Parámetro	Unidades	Efluente original	Filtro de palmera	Filtro de balsa blanca
COT	mg/L	1379	1149	1327
DQO	mg/L	10055	7886	9100
DBO ₅	mg/L	5200	1081,5	1083
Conductividad eléctrica	mS/cm	6,04	8,0	8,27
pH	U de pH	3,96	6,52	5,41
SST	mg/L	314	125,7	171

La Tabla 6.8 muestra los valores de los parámetros fisicoquímicos del efluente proveniente de procesamiento de fresas antes y después de la biofiltración. Como puede observarse, el filtro de balsa no es capaz de disminuir la carga orgánica del efluente, sin embargo eleva su conductividad eléctrica. Por otro lado, el pH del efluente disminuye de 7 a 5,41. Los sólidos suspendidos totales disminuyen en un 45,5%. El filtro de palmera por su parte remueve 230 mg/L de COT, incrementa igualmente la salinidad del efluente y remueve sólidos suspendidos en un 60%. El pH del efluente biofiltrado aumenta considerablemente. Por otro lado, los resultados muestran que a pesar de que la DBO₅ disminuye en alrededor de 4000 mg/l, la DQO no disminuye en más de 2200 mg/l, lo cual muestra que la materia orgánica biodegradable está pasando por un proceso de degradación biológica, pero no llega a mineralizarse, lo que hace que la DBO₅ disminuya significativamente, mas la DQO mantenga una valor elevado a

la salida del filtro biológico. Esto se demuestra también por que el COT no muestra una variación significativa al ser pasado por biofiltros.

Con el fin de determinar la eficiencia de la combinación de los biofiltros y las reacciones de Fenton, se procede a aplicar el tratamiento de Fenton al efluente previamente biofiltrado. Las dosis de los reactivos de Fenton aplicadas fueron 300 mM de H_2O_2 y 5 mM de Fe(II) , las cuales fueron seleccionadas en base al hecho de que la carga orgánica del efluente de procesamiento de fresas supera en aproximadamente el doble a la carga orgánica del efluente de procesamiento de cerezas, cuya dosis óptima fue establecida en 100 mM de H_2O_2 y 2,5 mM de Fe(II) . Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.32, y evidencian que el tratamiento de Fenton logra disminuir el COT en 35% y la DQO en 66,8%, sin embargo, este último parámetro no logra estar debajo del límite permisible de 250 mg/L, por lo cual sería necesario aplicar otro método posterior al tratamiento de Fenton.

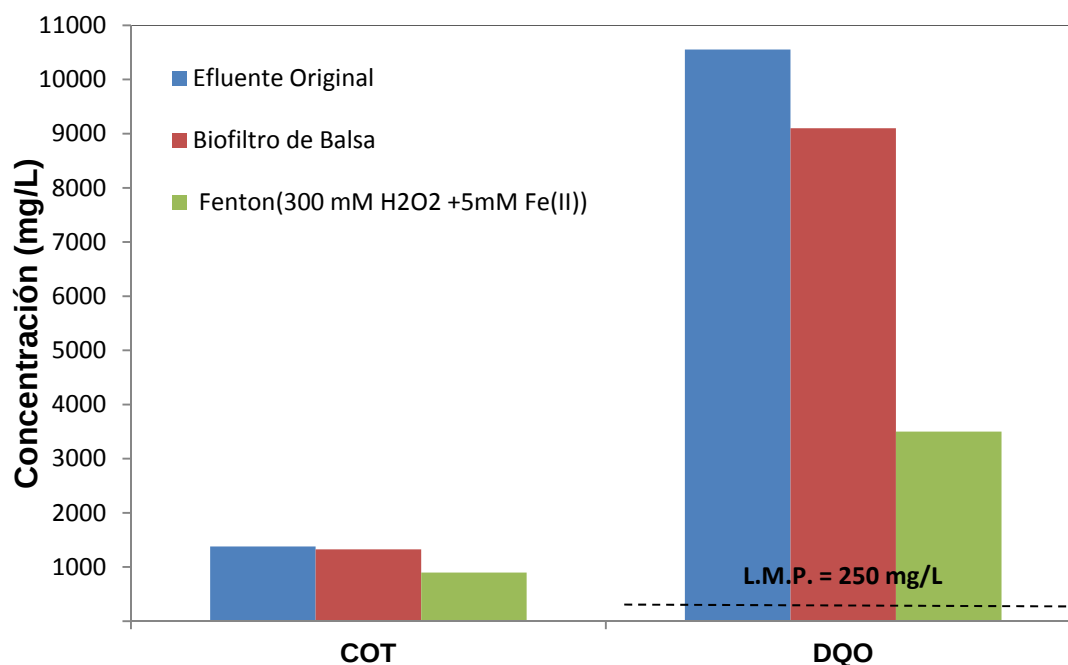


Figura 6.32. Variación del COT y la DQO luego de aplicar el tratamiento con biofiltro de balsa blanca y el tratamiento de Fenton con 300 mM H_2O_2 y 5 mM Fe(II) ; $T=25^\circ\text{C}$. Efluente del procesamiento de fresas.

Se evidencia que el tratamiento de Fenton logra disminuir el COT en 35% y la DQO en 66,8%, sin embargo, este último parámetro no logra estar debajo del límite permisible de 250 mg/L, por lo cual sería necesario aplicar otro método posterior al tratamiento de Fenton.

Es de mencionar que el efluente previamente tratado con biofiltro de balsa luego de ser tratado con los reactivos de Fenton y neutralizado, produce un líquido totalmente clarificado y lodos de color marrón. Esto no fue posible al aplicar el proceso de Fenton directamente al efluente proveniente del procesamiento de fresas, ya que éste al neutralizarlo luego de las reacciones de Fenton tomaba un color negro y no formaba un precipitado. Esto muestra que el biofiltro de balsa a pesar de no disminuir la carga orgánica en el agua residual, posiblemente hace que las bacterias presentes estén degradando compuestos orgánicos haciendo que éstos sean más fácilmente oxidables en las reacciones de Fenton.

Por su parte, el efluente filtrado a través del lecho de palmera (Figura 6.33) al ser tratado por el proceso de Fenton, permitió remover el COT en un 60.7%, lo cual supera a la remoción obtenido al ser filtrado con balsa en 26 puntos porcentuales.

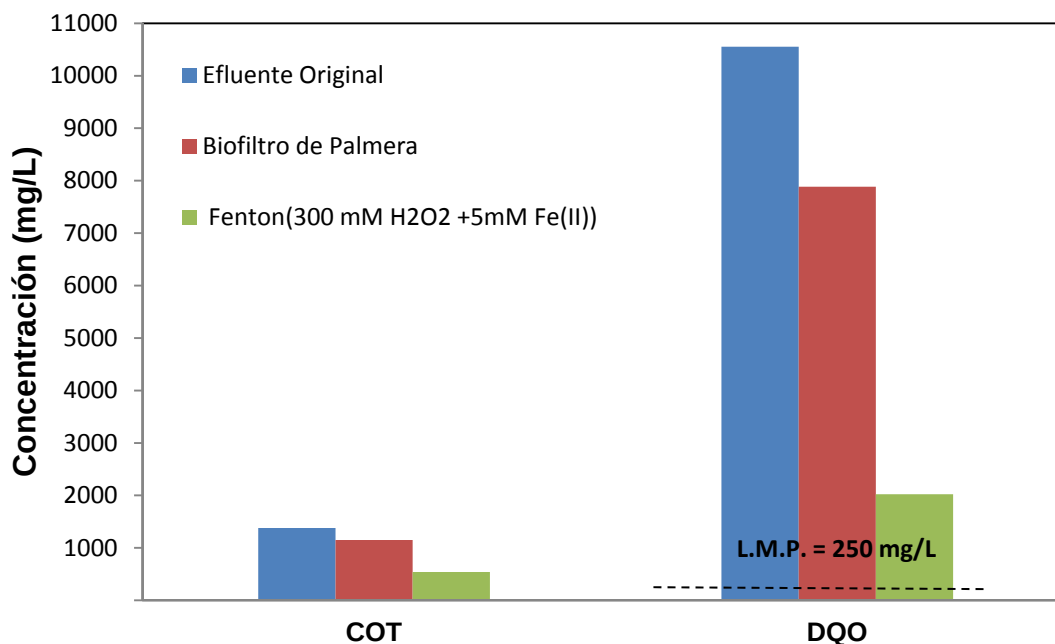


Figura 6.33. Variación del COT y la DQO luego de aplicar el tratamiento con biofiltro de palmera y el tratamiento de Fenton con 300 mM H₂O₂ y 5 mM Fe(II); T=25°C. Efluente del procesamiento de fresas.

Esto indica claramente que el filtro de palmera para este tipo de efluentes permite degradar y preparar de mejor forma los compuestos orgánicos para que sean posteriormente tratados por el proceso de Fenton. Por otro lado, la remoción de DQO alcanzó el 79,9%, sin embargo en ambos tratamientos se muestra la necesidad de un tratamiento posterior.

6.10.3. Combinación del tratamiento de Fenton con biofiltros aplicado al efluente de procesamiento de tomates

Finalmente, se realizó el mismo procedimiento expuesto en la Figura 6.27 (Proceso 1) empleando el agua residual proveniente del procesamiento de tomates (M3). Se aplicaron dosis de 50 mM H₂O₂ y 1,5 Mm Fe(II), seguido del biotratamiento con balsa y palmera. Luego del tratamiento de Fenton, el efluente manifestó un COT de 392 mg/L, una DQO de 386 mg/L y una DBO₅ de 270 mg/L. Los resultados se expresan en la Figura 6.34 y 6.35.

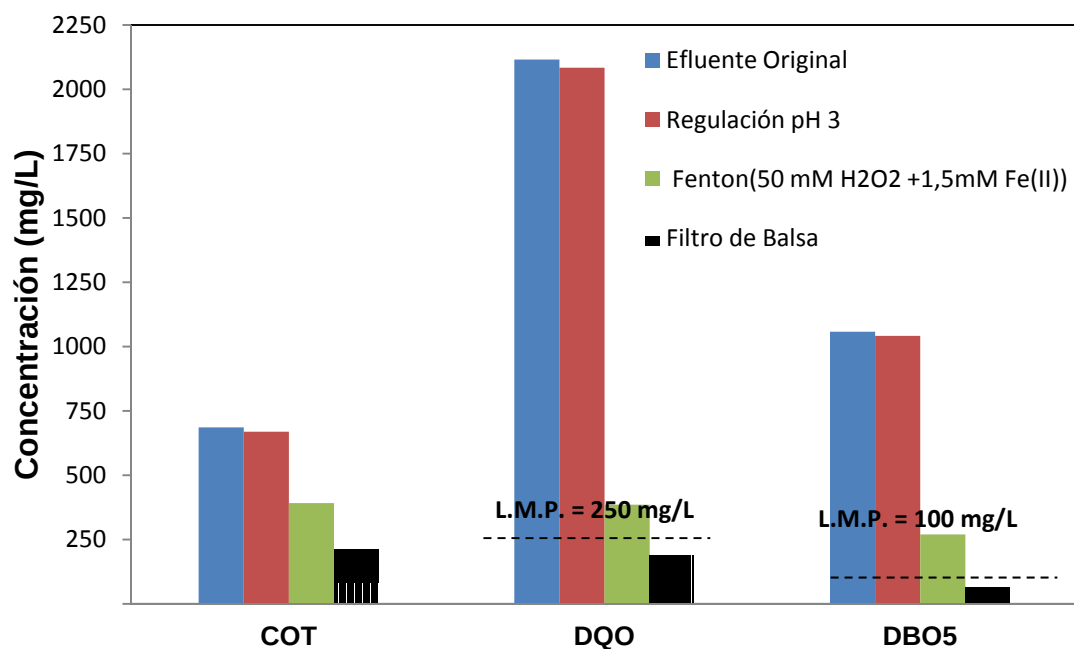


Figura 6.34. Variación del COT, la DQO y la DBO₅ después de diferentes tratamientos..
Efluente del procesamiento de tomates.

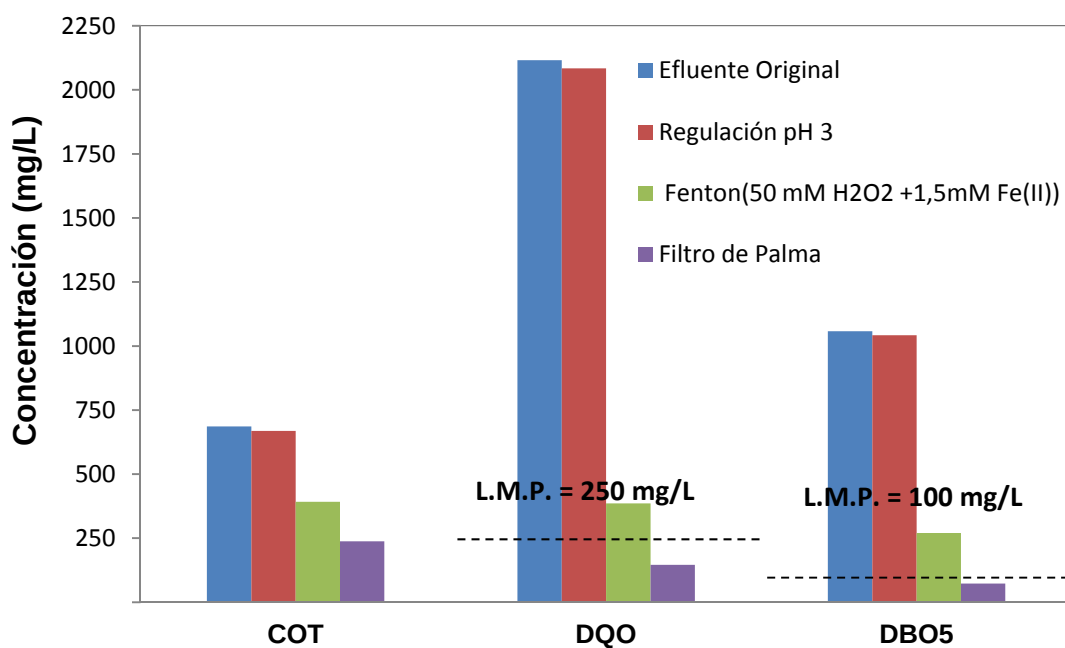


Figura 6.35. Variación del COT, la DQO y la DBO₅ después de diferentes tratamientos
Efluente del procesamiento de tomates.

Como se puede observar, la efectividad de este tratamiento combinado es similar a la obtenida en el efluente del procesamiento de cerezas. El COT es removido hasta 22 puntos porcentuales adicionales luego del proceso de Fenton, lográndose reducir asimismo la DQO y la DBO₅ por debajo de los límites permitidos por la ley, con lo que podría considerarse la opción de su reúso como aguas de proceso en la misma industria o como agua de riego de cultivos, de acuerdo a estudios anteriores [73].

6.11. Propuesta del sistema de tratamiento

Para el presente estudio se ha considerado una industria de tipo alimenticia ubicada en la ciudad de Guayaquil, cuyas actividades se realizan 5 días a la semana en jornadas diarias de 8 horas. La generación de efluentes industriales se ha calculado en 1 a 1,5 m³/día, en promedio, pues existen días en los que no hay producción, en consecuencia, no se genera agua residual. Este valor es relativamente bajo en comparación a otras empresas estudiadas en investigaciones previas, en las que en temporadas altas se generan hasta 20 m³/día [74].

A pesar de no descargar grandes volúmenes de agua residual, los parámetros fisicoquímicos (DQO, DBO₅, COT) de las aguas estudiadas son muy elevados por contener alto contenido orgánico, siendo este uno de los más grandes problemas que este tipo de industrias enfrentan [75, 76, 77]. El tipo de proceso también influye mucho en la calidad del efluente descargado, pues como se ha demostrado en este estudio, las aguas provenientes del procesamiento de cerezas y tomates, responden de manera similar y muy diferente a las provenientes del procesamiento de fresas.

La descarga periódica de este tipo de aguas residuales conlleva no solo a producir impactos sobre componentes ambientales tales como agua y suelo, factores a los cuales la descarga de contaminantes afectaría directamente, a su

vez también se originan inconvenientes de tipo legal que afectan a la industria, a sus actividades y su equipo de trabajo [56, 78].

Como se ha mencionado, los procesos avanzados de oxidación prometen ser una alternativa acertada en la rápida remoción de materia contaminante en aguas residuales, por tal razón se ha realizado un estudio intensivo acerca de los procesos de Fenton y foto-Fenton tomando en cuenta las variantes que pudieran afectar a los procesos. El tratamiento con los reactivos de Fenton depende de las condiciones iniciales de funcionamiento, tales como concentración de H_2O_2 y de Fe(II) , pH, temperatura y costes de operación. La selección adecuada de reactivos de Fenton mejora los resultados de remoción de índices de contaminación tales como DQO o COT. Igualmente se contempla la optimización del proceso empleado, se debe optar por la mejor representación en cuanto a costes de funcionamiento porque a partir de esta información obtenida a escala de laboratorio y a escala piloto en caso de los filtros se podrá hallar su aplicación en un proceso de depuración real.

En base a los resultados obtenidos en este estudio, el proceso de Fenton es óptimo empleando concentraciones de 100 mM de H_2O_2 y 2,5 mM de Fe(II) . El tratamiento con foto-Fenton también se llevó a cabo utilizando los mismos materiales. Sin embargo, los aumentos de eficacia obtenidos no justifican el aumento del coste económico del uso de de radiación.

Para la determinación del coste por aplicación de radiación UV se emplea el parámetro EE/O (Electrical Energy per order) [79] dado por la ecuación Ec. 1.

$$EE/O = \frac{P \times t}{60 \times V \times \log\left(\frac{C_o}{C}\right)} \quad \text{Ec.1}$$

Donde P es la potencia de la lámpara, t es el tiempo de exposición, V es el volumen de la muestra, Co es la Concentración de materia orgánica inicial, C es la Concentración de materia orgánica final. Se considera un volumen de agua tratada en cada experimento de 0,25 litros y el uso de 4 lámparas de UV de 16 Watts c/u en los tratamientos de foto-Fenton efectuados.

Dado que la mayor eficiencia en remoción de carga orgánica se dio a 60°C, es necesario considerar un sistema de calentamiento a mayor escala. En este caso para realizar la evaluación de costes, se considera un calentamiento con vapor por medio de serpentín sumergido. El balance de energía establece una demanda de 146 MJ/m³, lo que requiere un caudal másico de vapor de 4700 lb/hora y una potencia de caldero de 136 BHP (asumiendo una eficiencia del caldero del 85%). Finalmente, se determina un consumo de 1.18 gal. diesel /m³ de agua. Tomando en cuenta que el costo del diesel en el Ecuador es \$0.9/gal, se establece un costo final de \$1.07/m³ de agua para el calentamiento. En la Tabla 6.10 se muestran los costos para los diferentes tratamientos aplicados en la investigación calculados por metro cúbico de agua residual.

Tabla 6.10. Estimación de costes de operación.

	Alimento procesado [†]	Dosis	Tiempo (h)	Remoción (%)			USD/ m ³
				COT	DQO	DBO ₅	
Solo H₂O₂	C	100 mM H ₂ O ₂	12	25,05	14,64	-	7,00
Fenton	C	100 mM H ₂ O ₂ + 2,5 mM Fe(II)	2	44,87	68,58	-	7,38
			12	78,04	83,61	-	
	T	100 mM H ₂ O ₂ + 2,5 mM Fe(II)	1	-	74,91	-	7,38
			2	33,81	80,58	76,97	
			12	43,22	84,88	80,99	
Fenton + Temp.	T	50 mM H ₂ O ₂ + 1,5 mM Fe(II) + 60°C	1	49,40	71,32	-	4,80
Foto- Fenton*	C	100 mM H ₂ O ₂ + 2,5 mM Fe(II)	0.5	40,33	69,22	52,60	7,90
			1	50,33	-	58,61	8,42
			2	55,91	-	-	9,46
Biofiltro + Fenton	C	Balsa + 50 mM H ₂ O ₂ + 1 mM Fe(II)	2	64,68	73,02	-	3,65
	F	Balsa + 300 mM H ₂ O ₂ + 5 mM Fe(II)	2	35,02	66,8	-	21,77
		Palma + 300 mM H ₂ O ₂ + 5 mM Fe(II)	2	60,84	80,82	-	21,77
	C	100 mM H ₂ O ₂ + 2,5 mM Fe(II) + Balsa	2	83,56	89,99 < LMP	-	7,38
Fenton + Biofiltro	T	50 mM H ₂ O ₂ + 1,5 mM Fe(II) + Balsa	2	62,24	89,93 < LMP	85,25 < LMP	4,80
	T	50 mM H ₂ O ₂ + 1,5 mM Fe(II) + Palma	2	65,30	98,39 < LMP	93,10 < LMP	4,80

[†] C = cerezas, F=fresas, T=tomates.

*Calculado a partir del valor USD/kWh actual en Guayaquil, Ecuador [80]

Los elementos del sistema actual de tratamiento de aguas residuales que provienen de las actividades productivas de la empresa estudiada, se detallan a continuación en la Tabla 6.11. El costo de operación del sistema actual de tratamiento está alrededor de \$2.85/m³ de agua tratada, este incluye el costo energético, la amortización de la planta y el costo de los químicos para el tratamiento.

Tabla 6.11. Detalle del sistema de tratamiento de agua empleado actualmente por la industria alimenticia estudiada.

Descripción
Pozo de recolección y retenedor de sólidos gruesos (1,5 m ³ de capacidad).
Trampa de grasas (tanque azul) de 2 m ³ de capacidad.
Tanques de aireación
Tanque de desinfección cada uno de 2 m ³ de capacidad.
Ozonificador
Filtro de grava antes de la salida del efluente tratado (3 m ³ de capacidad).

Este sistema de tratamiento de aguas residuales en actual funcionamiento puede ser modificado, agregando el uso de técnicas avanzadas de oxidación como fase principal del tratamiento, lo que representaría un coste de \$4,80/m³ en el caso de aplicar el tratamiento de Fenton (50 mM H₂O₂ + 1,5 mM Fe(II)) seguido de un filtro biológico de balsa blanca. Implementando el sistema propuesto se lograría tratar las aguas residuales provenientes del procesado de tomates de tal manera que logre cumplir las leyes ambientales. En el caso del efluente del procesado de cerezas, su tratamiento implicaría un adicional de \$2,58/m³ debido a que la concentración de los reactivos de Fenton es un poco mayor (100 mM H₂O₂ + 2,5 mM Fe(II)).

6.12. Conclusiones

- Entre las características propias de las aguas residuales de origen alimenticio se encuentra el poseer un elevado índice de biodegradabilidad, el cual la vuelve menos apta ante tratamientos fisicoquímicos convencionales. Los resultados al aplicar técnicas avanzadas de oxidación demuestran que la efectividad en la remoción de materia orgánica es alta, y puede ser mejorada por procesos biológicos en los efluentes provenientes del procesado de cerezas y tomates.
- La aplicación de procesos biológicos posteriores al tratamiento de Fenton permite reducir costos de tratamiento, pues en el caso del efluente de procesado de tomates, el aplicar una dosis de 100 mM H_2O_2 + 2,5 mM Fe(II) permite reducir la DQO y la DBO hasta valores muy cercanos a los L.M.P., sin embargo, una reducción de dosis hasta 50 mM H_2O_2 + 1,5 mM Fe(II) y adición de un biofiltro de balsa, permite lograr valores por debajo de los permitidos a un coste menor. Esto no ocurre en el sentido contrario, es decir, aplicando biofiltros y luego el tratamiento de Fenton.
- La reacción a 60°C con 50 mM H_2O_2 y 1,5 mM Fe(II) aumenta la eficiencia de remoción de COT en más de 16 puntos porcentuales con respecto a la obtenida a 25°C al dosificar 100 mM H_2O_2 y 2,5 mM Fe(II), por lo cual se recomienda aplicar 50 mM H_2O_2 y 1,5 mM Fe(II) 60°C durante 1 hora de reacción, cuyo costo es mucho menor.
- Comparando los procesos de Fenton y foto-Fenton en el tratamiento de las aguas del procesamiento de cerezas, se comprobó que existe un aumento de 10 puntos porcentuales en la remoción de COT al aplicar luz UV durante 2 horas, lo cual implica un coste adicional de \$2.08/m³. Este incremento en el costo podría evitarse al permitir un tiempo de reacción de 12 horas, con lo

que el proceso de Fenton se convierte en más efectivo, logrando eficiencias de remoción de COT y DQO del 78,04% y 83.61%, respectivamente.

- La combinación del tratamiento de Fenton seguida de biofiltro de balsa permite alcanzar los límites de vertido indicados por la legislación ecuatoriana en el efluente proveniente del procesamiento de cerezas. Sin embargo la combinación inversa no.
- El efluente de procesamiento de fresas presentó mejores resultados al aplicar biofiltro de palma (en lugar de biofiltro de balsa) seguido del tratamiento de Fenton con 300 mM H_2O_2 + 5 mM Fe(II), sin embargo, no se logró reducir la DQO hasta los niveles máximos permitidos por la ley, probablemente debido a que la concentración inicial de materia orgánica de esta muestra (DQO~ 10.000 mg/L) era muy superior a las de las otras.

6.13. Bibliografía

- [1]. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (2012). Clasificación Nacional de Actividades Económicas, CIIU Rev 4.0.
- [2]. Diario Expreso (2013). El etiquetado trastoca a la industria alimentaria. Segunda sección, página 2. Año 41. N° 14735, Edición primera.
- [3]. Petróleos y Servicios, Productos, Precios e indicadores. www.petrocomercial.com.
- [4]. Consultora Productos y Servicios Industriales Cía. Ltda. (2010). Auditoría Ambiental de Cumplimiento 2010 de la Planta Industrial de ALIDOR CIA. LTDA.
- [5]. Ozdemir, C., Sahinkaya, S., & Onucyildiz, M. (2008). Treatment of pesticide wastewater by physicochemical and Fenton processes. *Asian Journal of Chemistry*, 20(5), 3795.
- [6]. Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., & Blanco, J. (1999). Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*, 54(2), 309-319.
- [7]. Rivas, F. J., Frades, J., Alonso, M. A., Montoya, C., & Monteagudo, J. M. (2005). Fenton's oxidation of food processing wastewater components. Kinetic modeling of protocatechuic acid degradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(26), 10097-10104.
- [8]. Burrows, H. D., Canle L, M., Santaballa, J. A., & Steenken, S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67(2), 71-108.
- [9]. Ginos, A., Manios, T., & Mantzavinos, D. (2006). Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1), 135-142.

- [10]. Farmani, B., Haddadekhodaparast, M. H., Hesari, J., & Aharizad, S. (2008). Determining optimum conditions for sugarcane juice refinement by pilot plant dead-end ceramic micro-filtration. *J. Agric. Sci*, 10, 351-357.
- [11]. Broadhurst, H. A., & Rein, P. W. (2003). Modeling adsorption of cane-sugar solution colorant in packed-bed ion exchangers. *AIChE Journal*, 49(10), 2519-2532.
- [12]. Mudoga, H. L., Yucel, H., & Kincal, N. S. (2008). Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons. *Bioresource Technology*, 99(9), 3528-3533.
- [13]. Parsons S. (2004). Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *The School of Water Sciences, Cranfield University, UK*. 356 pp. ISBN 184339-0.17-5
- [14]. Mantzavinos, D., & Kalogerakis, N. (2005). Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview. *Environment International*, 31(2), 289-295.
- [15]. World Health Organization. (1982). Rapid Assessment of Sources of Air, Water, and Land Pollution, Environmental Monitoring and Assessment, Vol 1 (2), 129-141.
- [16]. A. Heponiemi, U. Lassi. (2012). Advanced Oxidation Processes in Food Industry Wastewater Treatment – A Review. *Food Industrial Processes - Methods and Equipment* editado por Benjamin Valdez, ISBN 978-953-307-905-9, InTech.
- [17]. Escuela Organización Industrial. Características y tratamientos de las aguas residuales industriales por sectores: agrícolas y alimentarias II (2008). Instalaciones bodegueras, bebidas alcohólicas y elaboración de azúcar de remolacha. Curso Máster Profesional en Ingeniería y Gestión Medio Ambiental. Sevilla.
- [18]. Bravo, M., Moreno, A., Hernández, C., Yeomans, J., & Okumoto, S. (2005). Implementación y monitoreo de la etapa inicial del sistema de tratamiento

- de aguas residuales del laboratorio de procesamiento de alimentos de la Universidad Earth. Revista de la Universidad Earth: *Tierra Tropical*, 1 (1): 89-97.
- [19]. Seiss, M., Gahr, A., & Niessner, R. (2001). Improved AOX degradation in UV oxidative waste water treatment by dialysis with nanofiltration membrane. *Water Research*, 35(13), 3242-3248.
 - [20]. Sponza, D. T. (2003). Application of toxicity tests into discharges of the pulp-paper industry in Turkey. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54(1), 74-86.
 - [21]. M. Fiter, A. Canut, G. Badal, A. Pascual. (2007). Advanced oxidation Processes for the organic matter removal of agro-food brine wastewater. IOA Conference and Exhibition Valencia, Spain.
 - [22]. Chamarro, E., Marco, A., & Esplugas, S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35(4), 1047-1051.
 - [23]. Kajitvichyanukul, P., & Suntronvipart, N. (2006). Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *Journal of Hazardous Materials*, 138(2), 384-391.
 - [24]. Pignatello, J. J. (1992). Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 944-951.
 - [25]. Kumar, M., Ulavi, S. U., Ramesh, H. S., Asha, G., & Pallavi, R. (2012). Pretreatment of coffee pulping wastewater by Fenton's reagent. *Indian Journal of Chemical Technology*, 19(3), 213-217.
 - [26]. Tokumura, M., Ohta, A., Znad, H. T., & Kawase, Y. (2006). UV light assisted decolorization of dark brown colored coffee effluent by photo-Fenton reaction. *Water Research*, 40(20), 3775-3784.

- [27]. Sedlak, D. L., & Andren, A. W. (1991). Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*, 25(4), 777-782.
- [28]. Oller do Nascimento, C.A., Teixeira, A.C., Guardan, R., Quina, F. H. y López-Gejo, J. (2004). Degradación fotoquímica de compuestos orgánicos de origen industrial. Nudelman N. Editor. *Química Sustentable*. Ediciones UNL, Santa Fé, 205-204.
- [29]. Lipczynska-Kochany, E. (1991). Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction. *Chemosphere*, 22(5), 529-536.
- [30]. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Meeting, World Health Organization (2007). Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants: Sixty-eighth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, 68th Report, 1- 225.
- [31]. Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8(3), 553-597.
- [32]. Rodríguez A., Letón P., Rosal R., Dorado M., Villar S., & Sanz J. (2006). Tratamientos avanzados de Aguas Residuales Industriales. Universidad de Alcalá. Universidad Rey Juan Carlos. Ministerio de Educación y Cultura. Elecé Industria Gráfica. Páginas 1-136.
- [33]. Beltrán, F., González, M., & González, J. f. (1997). Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research*, 31(10), 2405-2414.
- [34]. Caudo, S., Genovese, C., Perathoner, S., & Centi, G. (2008). Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107(1), 46-57.
- [35]. Beydoun, D., Tse, H., Amal, R., Low, G., & McEvoy, S. (2002). Effect of copper (II) on the photocatalytic degradation of sucrose. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 177(2), 265-272.

- [36]. Ángelo, M. L. H., & Giraldo, L. F. G. (2012). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil por medio de luz ultravioleta: una comparación de dióxido de titanio y Fenton. *Journal of Engineering and Technology*, 1(1).
- [37]. Santiago, D., Melián, E., Rodríguez, C., Méndez, J., Pérez-Báez, S., & Doña-Rodríguez, J. (2011). Degradation and Detoxification of Banana Postharvest Treatment Water Using Advanced Oxidation Techniques. *Green and Sustainable Chemistry*, 1(3), 39-46.
- [38]. Madsen, L. R., & Day, D. F. (2011). Iron mediated clarification and decolourisation of sugarcane juice. *International Sugar Journal*, 113(1349), 335-342.
- [39]. Belkacemi, K., Larachi, F., Hamoudi, S., & Sayari, A. (2000). Catalytic wet oxidation of high-strength alcohol-distillery liquors. *Applied Catalysis A: General*, 199(2), 199-209.
- [40]. Oliveros, E., Legrini, O., Hohl, M., Müller, T., & Braun, A. M. (1997). Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 36(5), 397-405.
- [41]. Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2005). Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39(13), 3062-3072.
- [42]. Hameed, B. H., & Lee, T. W. (2009). Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 468-472.
- [43]. Scott, J. P., & Ollis, D. F. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14(2), 88-103.
- [44]. Rahhal, S., & Richter, H. W. (1988). Reduction of hydrogen peroxide by the ferrous iron chelate of diethylenetriamine-N, N, N', N'', N''-

- pentaacetate. *Journal of the American Chemical Society*, 110(10), 3126-3133.
- [45]. Morelli, R., Russo-Volpe, S., Bruno, N., & Lo Scalzo, R. (2003). Fenton-dependent damage to carbohydrates: free radical scavenging activity of some simple sugars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(25), 7418-7425.
- [46]. Moon, D. K., Maruyama, T., Osakada, K., & Yamamoto, T. (1991). Chemical oxidation of polyaniline by radical generating reagents, O_2 , H_2O_2 – $FeCl_3$ catalyst, and dibenzoyl peroxide. *Chemistry Letters*, 20(9), 1633-1636.
- [47]. Ito, K., Jian, W., Nishijima, W., Baes, A. U., Shoto, E., & Okada, M. (1998). Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents. *Water Science and Technology*, 38(7), 179-186.
- [48]. Blanco Jurado, J. (2009). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. Universidad Politécnica de Cataluña. Tesis de maestría.
- [49]. Ministerio del Ambiente del Ecuador. (2013). Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente TULSMA.
- [50]. Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., & Rodriguez, J. J. (2005). Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*, 39(23), 9295-9302.
- [51]. Lin, S. H., & Lo, C. C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31(8), 2050-2056.
- [52]. Dvořáčková, M., & Dung, T. K. (2009). Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by Fenton process. 13th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology". Hammamet, Tunisia.
- [53]. Alberto Lanuza Val, Rosa Mosteo Abad. Formación de subproductos en procesos de oxidación avanzada aplicados en la regeneración de aguas de

salida de depuradora. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Zaragoza (2012).

- [54]. Mane, J. D., Phadnis, S. P., Jambhale, D. B., & Yewale, A. V. (2000). Mill scale evaluation of hydrogen peroxide as a processing aid: quality improvement in plantation white sugar. *International Sugar Journal*, 102(1222), 530-533.
- [55]. Nguyen, D. M., & Doherty, W. O. (2011). Phenolics in sugar cane juice: potential degradation by hydrogen peroxide and Fenton's reagent. *Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technologists 2011*, 33.
- [56]. Zhang, H., Choi, H. J., & Huang, C. P. (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1), 166-174.
- [57]. Khamaruddin, P. F., Bustam, M. A., & Omar, A. A. (2011). Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. *International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE* (12), 12-17.
- [58]. Rivas, F. J., Frades, J., Alonso, M. A., Montoya, C., & Monteagudo, J. M. (2005). Fenton's oxidation of food processing wastewater components. Kinetic modeling of protocatechuic acid degradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(26), 10097-10104.
- [59]. Torrades, F., García-Hortal, J. A., & Nunez, L. (2008). Fenton and photo-Fenton oxidation of a model mixture of dyes—overall kinetic analysis. *Coloration Technology*, 124(6), 370-374.
- [60]. Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), 1253-1259.

- [61]. Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Zheng, K., & Ye, X. (2010). Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1), 533-539.
- [62]. Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1-84.
- [63]. E. C. Çatalkaya, F. Şengül. (2006). Application of Box–Wilson experimental design method for the photodegradation of baker's yeast industry with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe(II) process. *Journal of Hazardous Materials*. 128, 201-207.
- [64]. Bossmann, S. H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L. & Braun, A. M. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(28), 5542-5550.
- [65]. Teixeira, A. C. S. C., Mendes, L., Stollar, G., Guardani, R., & Nascimento, C. A. O. D. (2005). Photo-fenton remediation of wastewaters containing agrochemicals. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48(SPE), 207-218.
- [66]. Friedrich, L. C., Machulek Jr, A., Silva, V. D. O., & Quina, F. H. (2012). Interference of inorganic ions on phenol degradation by the Fenton reaction. *Scientia Agricola*, 69(6), 347-351.
- [67]. Bishop, D. F., Stern, G., Fleischman, M., & Marshall, L. S. (1968). Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 7(1), 110-117.
- [68]. Kunz, A., Peralta-Zamora, P., & Durán, N. (2002). Hydrogen peroxide assisted photochemical degradation of ethylenediaminetetraacetic acid. *Advances in Environmental Research*, 7(1), 197-202.

- [69]. Skoog D. A., West D. M., & Joller F. J. (2001). Química analítica. Séptima edición. Ed. McGraw Hill Interamericana de España S. L. ISBN: 9789701033586.
- [70]. Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8(4), 125-131.
- [71]. Bressan, M., Liberatore, L., d'Alessandro, N., Tonucci, L., Belli, C., & Ranalli, G. (2004). Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill wastewaters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(5), 1228-1233.
- [72]. Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., & Garcia-Calvo, E. (2000). Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research*, 34(2), 366-377.
- [73]. Babu, B. R., Meera, K. S., Venkatesan, P., & Sunandha, D. (2010). Removal of fatty acids from palm oil effluent by combined electro-fenton and biological oxidation process. *Water, Air, & Soil Pollution*, 211(1-4), 203-210.
- [74]. Nakhla, G., Lugowski, A., Patel, J., & Rivest, V. (2006). Combined biological and membrane treatment of food-processing wastewater to achieve dry-ditch criteria: Pilot and full-scale performance. *Bioresource Technology*, 97(1), 1-14.
- [75]. Justino, C. I., Duarte, K., Loureiro, F., Pereira, R., Antunes, S. C., Marques, S. M., & Freitas, A. C. (2009). Toxicity and organic content characterization of olive oil mill wastewater undergoing a sequential treatment with fungi and photo-Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2), 1560-1572.
- [76]. Jaouani, A., Sayadi, S., Vanthournhout, M., & Penninckx, M. J. (2003). Potent fungi for decolourisation of olive oil mill wastewaters. *Enzyme and Microbial Technology*, 33(6), 802-809.
- [77]. Dias, A. A., Bezerra, R. M., & Pereira, A. N. (2004). Activity and elution profile of laccase during biological decolorization and dephenolization of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 92(1), 7-13.

- [78]. Zinatizadeh, A. A. L., Mohamed, A. R., Najafpour, G. D., Hasnain Isa, M., & Nasrollahzadeh, H. (2006). Kinetic evaluation of palm oil mill effluent digestion in a high rate up-flow anaerobic sludge fixed film bioreactor. *Process Biochemistry*, 41(5), 1038-1046.
- [79]. Bolton J. R. (2010) Ultraviolet applications handbook, Tercera edición. Editorial: ICC Lifelong Learn Inc., ISBN: 978-0-9685432-2-1.
- [80]. Consejo Nacional de Electricidad. (2012). *Pliego y cargos tarifarios*. Página web: www.conelec.gob.ec.

CAPÍTULO 7

TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE LA INDUSTRIA GRÁFICA



7. Tratamiento del efluente de la industria gráfica

7.1. La industria gráfica

El sector de la industria gráfica comprende a todas las empresas dedicadas a las actividades de edición, impresión, actividades de servicio conexas y, de reproducción de grabaciones [1]. De acuerdo a la Clasificación Industrial Internacional Uniforme (CIIU 4.0) establecida por el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC) en el año 2012 [2], las actividades de impresión y reproducción de grabaciones corresponden al código C18, el cual abarca la impresión de productos tales como periódicos, libros, revistas, formularios comerciales, tarjetas de felicitación y otros materiales, y actividades de apoyo conexas, como encuadernación, servicios de preparación de placas y formación de imágenes a partir de datos. Las actividades de apoyo que se incluyen forman parte integrante de la industria de la impresión y esas actividades casi siempre tienen como resultado un producto (una placa de impresión, un libro encuadernado, o un disco o archivo informático) que forma parte integrante de la industria de la impresión. Los procesos utilizados en la impresión comprenden diversos métodos para trasladar una imagen desde una placa, plantilla o archivo informático, a un soporte, como papel, plástico, metal, materia textil o madera. El método más utilizado entraña el traslado de la imagen de una placa o plantilla al soporte mediante procedimientos litográficos, de rotograbado, serigráficos o flexográficos. A menudo se utiliza un archivo informático para activar directamente el mecanismo de impresión, a fin de crear la imagen, así como equipo electrostático y otros tipos de equipos (impresión digital con o sin impacto).

Por otro lado, existen otras áreas de la industria gráfica sub-clasificadas en distintos códigos CIIU como el C17. Excluyendo la “producción de pasta de madera, papel y cartón” en bruto que se incluye en la clase C1701, las demás clases comprenden la producción de papel y productos de papel más elaborados e incluyen artículos que pueden estar impresos (papel de empapelar, papel de

regalo, etc.), siempre que la impresión de información no sea el objetivo principal. Finalmente, el código CIIU J58 considera las actividades de publicación de material gráfico, las cuales incluyen la edición de libros, folletos, impresos, diccionarios, enciclopedias, atlas, mapas, gráficos, periódicos, revistas y publicaciones; otras ediciones de directorios y listas de envío, así como las ediciones de programas de informática. Todas las formas posibles de edición (en impresiones, en forma electrónica o de audio, a través de Internet, en productos de multimedia como los libros de consulta en CD-ROM, etc.), excepto la edición de películas, son incluidas en esta división.

La industria gráfica abarca una vasta clasificación que, como se observa, depende del tipo de material que se imprima, los recursos empleados y el producto final obtenido. En la Tabla 7.1 se presenta una clasificación de la industria gráfica efectuada por el Departamento Nacional de Planeación del Gobierno de Colombia realizado en el año 2003 [3].

Tabla 7.1. Grupos y productos de la industria gráfica.

1. Comercial y publicitario	Tarjetas en blanco y de cartón, directorios telefónicos, postales, calcomanías, afiches, calendarios, almanaques, carteles y avisos, tarjetas plásticas, papeles impresos.
2. Escolar y oficina	Sobres de manila, folders, archivadores A.Z., sobres impresos, blocks, cuadernos escolares, agendas, libretas, talonarios
3. Formas y valores	Billetes de banco, bonos y títulos, papel sellado, boletería, billetes para lotería, tiquetes para transporte aéreo y terrestre, formularios, pasaportes.
4. Editorial-periódicas	Periódicos, revistas
5. Editorial-libros	Libros científicos y técnicos, animados, religiosos, cuadernos para dibujo, libros de arte y literatura.
6. Editorial-otros	Mapas y láminas didácticas, cubiertas para libros.
7. Juguetería y juegos de salón	Serpentinas y confetis, naipes, juegos de salón y otros juegos de sala.
8. Empaques plásticos	Películas impresas de polietileno, cloruro de polivinilo, polipropileno y bolsas impresas.

9. Empaques plegadizos	Cajas de cartón acanalado, estuches de cartón, cajas de cartón liso, paneles, divisiones y particiones de cartón, protectores de pulpa o cartón, empaques de cartón para huevos.
10. Etiquetas	Etiquetas en blanco, impresas, impresas autoadhesivas de papel, tapas de papel, aluminio impresas.

En Ecuador, por otro lado, de acuerdo al registro de empresas de la industria gráfica realizado por la Superintendencia de Compañías [4] para el año 2003, existían 262 empresas registradas. El 47% del total de empresas se ubican en la provincia del Guayas, 42% en Pichincha, 4% en Azuay, 2% en El Oro y el 5% restante en otras provincias. Esta distribución demuestra que la industria gráfica en el Ecuador ha constituido dos polos de desarrollo, un primer gran polo concentrado en las ciudades de Guayaquil y Quito, y un segundo significativamente menor, localizado en las diferentes ciudades del país.

Para el año 2003, el sector más representativo de la muestra es el de actividades de impresión y servicios conexos con 46 empresas encuestadas, mientras que la actividad de edición participa con 22 empresas. En relación con los subsectores, en orden de importancia, están la impresión con 44 empresas y la edición de periódicos, revistas y publicaciones periódicas con 17 empresas.

El eje principal de la industria gráfica es el proceso de impresión el cual consta de tres etapas: pre-prensado, prensado o impresión y ensamblaje/despacho. El pre-prensado es el trabajo que incluye todas las actividades concurrentes a la preparación y elaboración de la forma impresa. Abarca el diseño, diagramación, autoedición, montaje y fotomecánica, entre otros. En esta fase se realizan los artes y las películas. La impresión es la actividad mediante la cual la tinta con ayuda de un portaimagen es puesta por presión sobre un sustrato (papel o plástico). Una vez se tienen los portaimágenes, éstos son instalados en las máquinas impresoras para realizar la operación. Según el método de impresión utilizado, los portaimágenes pueden ser entre otros, planchas litográficas o flexográficas, clisés tipográficos, cilindros de rotograbado y

stencils serigráficos. Los portaimágenes pueden tener varios tamaños (medio pliego, cuarto de pliego) y formas (planos, con relieve). El proceso de post-prensa y terminado incluye el cocido, pegado, plegado, empacado, entre otros. Sin embargo, dentro de una misma gama de productos también existen diferentes opciones inherentes a la calidad [3].

El sector de imprentas contamina severamente los cuerpos de agua, ya que debido al procesamiento que conllevan sus operaciones unitarias, existen aportes de aguas residuales de sus procesos que presentan alta carga de contaminantes orgánicos e inorgánicos [5, 6]. La etapa en la que se genera la mayor cantidad de residuos líquidos es la del proceso de impresión, estos residuos se constituyen como una composición de aguas generadas, aguas de enjuague, compuestos reveladores y aceites lubricantes. El proceso básico de impresión de periódicos y revistas considera los siguientes puntos importantes:

- Materias primas: papel periódico, planchas y sus químicos, tintas, agua, aceites, grasas y químicos de limpieza. Todos estos insumos se los utiliza para el proceso industrial. La máquina rotativa utiliza estos elementos para poder imprimir un diario.
- Pre-prensado: en este subproceso se utiliza una plancha de aluminio sensibilizado a la luz violeta, en la cual se dibuja la imagen a ser impresa. Como todo proceso fotográfico, se utiliza revelador, fijador, acabador para placas, además de agua.
- Existen las tintas que son de base orgánica que impregnan la plancha.
- Se utiliza agua para limpiar el exceso de tinta de la plancha.
- El aceite, grasa y químicos de mantenimiento se usan para el correcto funcionamiento de la máquina rotativa.

- Luego, para la producción se utiliza agua fría para refrigerar los motores y mantener a una temperatura estable todo el equipo.
- Además, se utiliza un químico especial para la limpieza de los rodillos que transfieren la tinta al papel.
- Finalmente, se tiene impreso el periódico.

En la Figura 7.1, se presenta un diagrama de flujo de uno de los procesos aplicados en la industria gráfica, la fabricación de periódicos, libros y revistas, donde se indican las descargas de agua residual junto con sus fuentes.

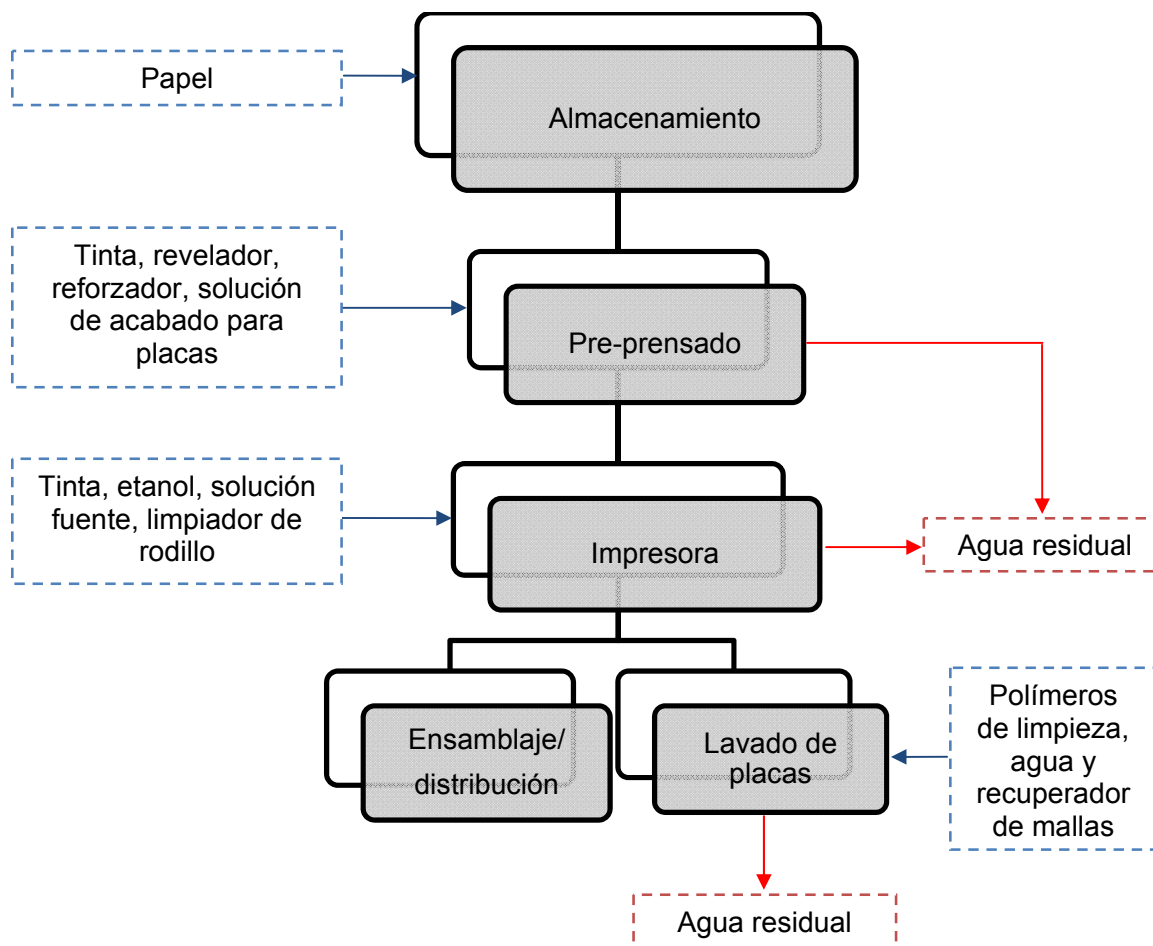


Figura 7.1. Flujo del proceso de fabricación de periódicos, libros y revistas y efluentes producidos.

Algunos de los productos químicos comerciales utilizados en este proceso se describen en la Tabla 7.2, junto a las sustancias químicas que los componen y observaciones halladas a partir de las MSDS correspondientes.

Tabla 7.2. Composición de los productos químicos utilizados en los procesos de la industria gráfica.

Sustancia	Composición	# CAS	Observaciones
Solución Fuente OPTI-PRINT HS 2071M (Flint Group)	2-butoxietanol	111-76-2	Por encima de 60°C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire. Reacciona con oxidantes fuertes originando peligro de incendio y explosión.
	Glicerina	56-81-5	La sustancia se descompone al calentarla intensamente, produciendo humos corrosivos de acroleína. Reacciona con oxidantes fuertes originando peligro de incendio y explosión.
	Etanol	64-17-5	---
	Ácido isoftálico	121-91-5	Solubilidad en agua: Ninguna.
Black	Pentaeritriol	115-77-5	--

Sustancia	Composición	# CAS	Observaciones
Limpiador de mantillas y rodillos. Este líquido es miscible en agua. Marca XtremeKleen.	Xileno	1330-20-7	El contacto con oxidantes fuertes puede originar fuego o explosión.
	Cumeno	98-82-8	Materiales a evitar: Ácidos, álcalis, y oxidantes fuertes.
	Trimetilbenceno	25551-13-7	Punto de inflamación: 44°C Solubilidad en agua: muy escasa
	Dietilbenceno	25340-17-4	Punto de destello: 57 °C
	Etilbenceno	100-41-4	
Revelador de plancha Violeta KODAK 206	Cocamidopropildimetilglicina	61789-40-0	
	Polietileno glicol fenil éter	9004-78-8	
Reforzador de plancha violeta KODAK 206R	Cocamidopropildimetilglicina	61789-40-0	
	Polietileno glicol fenil éter	9004-78-8	
	Hidróxido de sodio	1310-73-2	
Solución de acabado para placas KODAK 850S	Ácido bórico	10043-35-3	
	Ácido fosfórico	7664-38-2	
	Oxido de sodio y de bifenil-2-ilo	132-27-4	
	Mezcla de: Metil cloro isotiazolinona y Metilisotiazolinona	55965-84-9	
Polycol UNO®. Kiwo. 21989 102.	Polyvinyl alcohol-acetal	125229-74-5	
	Polyvinyl acetato	9003-20-7	El acetato de vinilo

Sustancia	Composición	# CAS	Observaciones
			genera reacción violenta con agentes oxidantes como el peróxido.
Recuperador de mallas S30-32. Screenplast.	---	---	---

El estudio que se presenta en este capítulo se ha centrado en las industrias cuya actividad principal comprenden la fabricación e impresión de cartones, específicamente aquellas que de acuerdo con la Clasificación Industrial Internacional Uniforme, se enmarcan al código C 1702.01, cuyo texto literalmente indica “*Fabricación de papel y cartón ondulados o corrugados*”. El proceso de impresión de cartón corrugado es bastante similar al descrito para la producción de periódicos, libros y revistas diferenciándose básicamente en la materia prima ingresada (cartón corrugado).

Existen varios métodos de impresión sobre el cartón corrugado, como la impresión tipográfica la cual consiste en agregar la tinta sobre *tipos* elevados ubicados en el cilindro de impresión y transferirlos a la superficie del cartón. La flexografía es un método de impresión directa, en la que las áreas de la imagen que se imprimirán están por encima de las áreas sin imagen. La plancha de impresión es de caucho o plástico. La ventaja de la flexografía es que puede utilizarse para imprimir sobre la mayoría de materiales. Pueden usarse tintas al agua. La desventaja es que muchas veces la flexografía tiene dificultades reproduciendo todos los matices del color. El sistema de impresión más utilizado para el cartón es la impresión *offset*. Su variable más común es el *offset* sobre láminas de cartón, esto es imprimir sobre láminas de este material. Con la máquina rotativa de *offset*, por el contrario, se imprime sobre una bobina de cartón [7].

7.2. Tratamientos convencionales utilizados actualmente

Los procesos convencionales son ampliamente utilizados a nivel mundial para el tratamiento de este tipo de aguas residuales. La coagulación puede reducir la turbidez del agua. *Wu et al.* [8] mostraron en el año 2002 que el cloruro férrico empleado como coagulante lograba reducir hasta 92.1% la DQO de una muestra de agua residual con tintas. Por otro lado, en el año 2003 se demostró que el policloruro de aluminio (PAC) era el mejor coagulante logrando remociones de color, sólidos suspendidos, DBO₅ y DQO hasta del 96.5%, 97%, 65,8% y 61.8%, respectivamente [9]. A pesar de obtener altas eficiencias de remoción, se ocasiona un segundo inconveniente considerando que las tasas de lodos que se generan luego de estos procesos son asimismo elevadas [10].

La adsorción es un método empleado en el tratamiento de aguas residuales para reducir las concentraciones de DQO y cromo [11]. El agua se decolora y se vuelve transparente luego de la adsorción con carbón activado. Sin embargo, éste suele saturarse fácilmente y resulta altamente costoso su mantenimiento. La electrolisis es otro método ampliamente utilizado. En el año 2007, en un estudio realizado por *Wen et al.* [12] se trataron aguas residuales con tintas, empleando un ánodo de hierro y un cátodo de aluminio. La remoción de la DQO, DBO₅ y Color alcanzada fue de 47%, 60% y 84%, respectivamente.

Al tener un índice de biodegradabilidad bajo, los procesos biológicos de degradación generalmente no son favorables en la remoción de materia orgánica. Se ha demostrado que el tratamiento empleando un reactor UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) con agua residual de una industria gráfica alcanza un porcentaje de remoción de color del 80% [13]. Mientras que al aplicar un proceso SBR (*Secuencial Batch Reactor*) en dos etapas, luego de un pretratamiento se logran remociones de la DQO del 93% y de color del 80% [14] con lo que se evidencia el incremento de los niveles de remoción de materia orgánica al aplicar procesos biológicos como tratamiento posterior, reduciendo así el tiempo de

retención requerido por estos métodos que generalmente representa su principal desventaja.

7.3. Objetivos del capítulo

Este capítulo se enfoca en la aplicación de tratamientos avanzados de oxidación como son H_2O_2/UV , Fenton, foto-Fenton, y su combinación con biofiltros con sustratos de palma canaria (*Phoenix canariensis*) y balsa (*Ochroma pyramidale*). De esta forma se puede realizar un estudio comparativo de la eficiencia de la degradación y mineralización de la materia orgánica, la decoloración y la detoxificación del efluente.

7.4. Caracterización del efluente de la industria gráfica

Por lo general, las industrias gráficas presentan un índice de biodegradabilidad DBO_5/DQO menor a 0.2 (en este caso, 0.17 y 0.26), una toxicidad mayor al 90%, y una concentración de materia orgánica superior a 1000 ppm [10]. Estas características impiden que este tipo de efluentes sea tratado directamente por tratamientos biológicos, además de que la elevada carga de sólidos suspendidos, generaría luego del tratamiento una considerable cantidad de lodos [15].

Para realizar la investigación del efecto del uso de las TAOs y de los biofiltros en el tratamiento de efluentes caracterizados por la presencia de tintas de bases orgánicas que se utilizan en la industria gráfica, se realizó previamente la caracterización de un efluente proveniente de lavado de las zonas de imprentas de dos plantas industriales. La Industria 1 se dedica a la impresión de cartones, mientras que la Industria 2 al procesamiento de periódicos, libros y revistas. La caracterización de estos efluentes se muestra en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Caracterización físico-química de efluentes de la industria gráfica.

Parámetro	Unidad	Industria 1	Industria 2
pH	U de pH	6,95	6,9
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg O ₂ /L	5102	4936
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg O ₂ /L	886	1304
Carbono Orgánico Total (COT)	mg C/L	1025	2650
Color	Pt/Co	16300	1895
Toxicidad (<i>Vibrio fischeri</i>)	%	99,79	99
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	5245	115

El Libro VI del Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente en el Título VII, Anexo 1 “Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de efluentes: Recurso Agua” [16], indica en la Tabla 11, que los límites de DQO y DBO₅ de descarga al sistema de alcantarillado público, deben ser menores a 500 mg/L y 250 mg/L, respectivamente y la cantidad de sólidos suspendidos debe ser menor a 220 mg/L. La norma técnica nacional para control de los vertidos cualquiera que sea su origen, composición y naturaleza no establece criterios de toxicidad de los vertidos, a diferencia de la norma española por ejemplo que establece un valor límite de 25 Equitox/m³ [17]. Por esta razón, es necesario buscar tratamientos que permitan reducir la carga orgánica y compuestos tóxicos presentes en el agua residual, considerando además el aumento de la conductividad eléctrica que podría llevarse a cabo por la adición de sales durante los procesos de degradación a aplicar, valor que no deberá sobrepasar los 3 mS/cm.

Los experimentos que se exponen en este estudio fueron realizados con las aguas residuales de la industria 1, en adelante la industria gráfica, que se ubica en la ciudad de Machala, Provincia de El Oro, Ecuador.

7.5. EC50 del agua residual de la industria gráfica investigada

La bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* se relaciona directamente con su estado metabólico y vitalidad. La exposición a sustancias tóxicas causa una interrupción en el sistema respiratorio y produce cambios en el estado celular de *Vibrio fischeri*, empleadas en el Analizador de Toxicidad, lo que resulta en una reducción en la intensidad de bioluminiscencia emitida [18]. El EC50 se determina a partir de una curva realizada en base a la toxicidad (%) y está definido como la concentración efectiva de materia orgánica que reduce al 50% la intensidad de emisión de luz de las bacterias después de un tiempo de contacto de 15 minutos [19, 20]. Se realizó un análisis de la toxicidad frente al COT del agua residual a diluciones del 10%, 25%, 50%, 75% y 100%, cuyos resultados se muestran en la Figura 7.2.

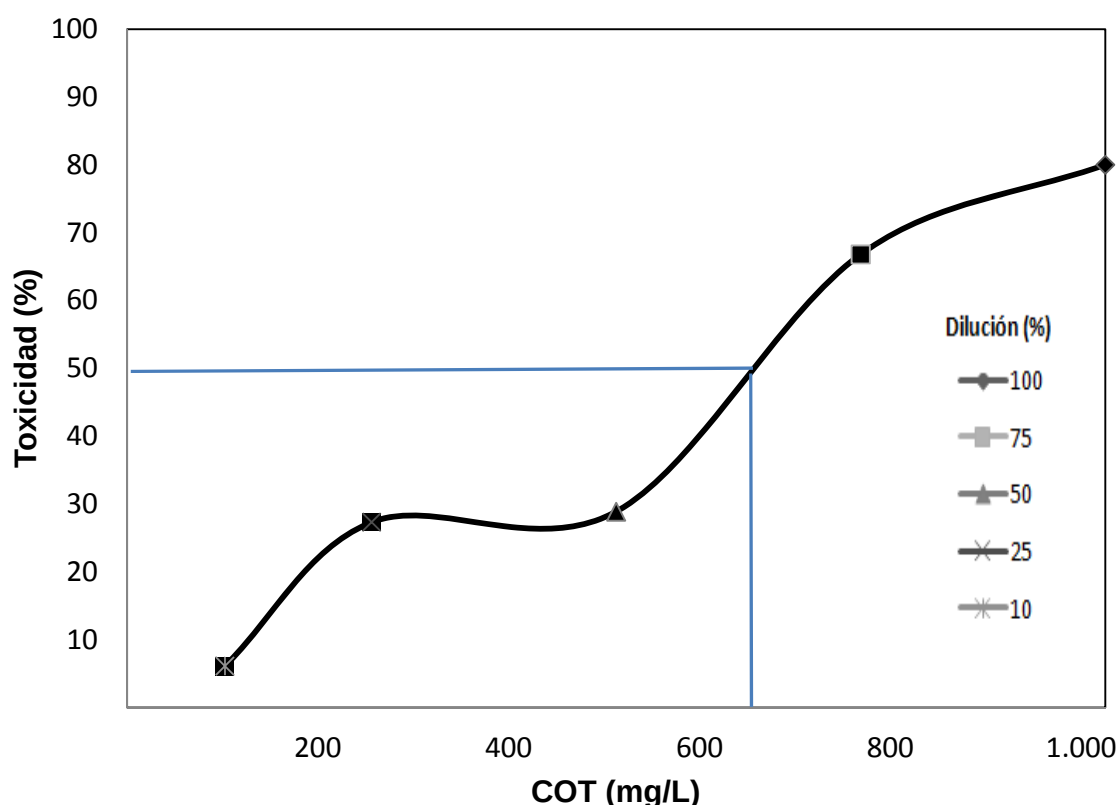


Figura 7.2. Variación de la toxicidad con respecto a la concentración de COT en el agua residual cruda diluida al 10%, 25%, 50%, 75% y 100%.

Se puede observar que a una toxicidad del 50%, la concentración efectiva del COT se estima en 660 ppm. Esto indica que una muestra de este efluente con una concentración de COT de 660 mg/L presenta una toxicidad del 50 %, es decir que reduce la luminiscencia a la mitad.

7.6. Efecto del pH en la toxicidad y los niveles de COT

El presente estudio apunta a determinar, entre otras cosas, las condiciones de operación más apropiadas para la aplicación de TAOs en agua residual proveniente de la industria gráfica. Para esto, se realizarán ensayos por separado variando el pH, la temperatura y las dosificaciones de peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro (II) (agregados juntos y por separado). En este apartado, se evalúa el efecto ocasionado al modificar el pH inicial en la muestra original, tomando como indicadores al porcentaje de toxicidad, y el COT.

Se conoce ampliamente que el pH es un parámetro muy influyente en los procesos avanzados de oxidación. De acuerdo a estudios realizados [21, 22] se conoce que las reacciones de Fenton incrementan considerablemente su eficiencia a niveles de pH bajos, generalmente entre 2 y 4 [23, 24, 25]. A pH mayores a 4, la generación de complejos hidroxio-férricos ocasiona que la producción de radicales hidroxilo se desacelere, pues se reduce la concentración de especies de hierro libre en solución [26]. De la misma manera, si el pH es menor a 2, aumenta la probabilidad de generación de complejos ferrosos e iones protonados de peróxido de hidrógeno, $[H_3O_2]^+$, que consecuentemente reducen la eficiencia de degradación.

El ensayo consistió en tomar muestras de 100 ml del efluente de la industria gráfica, las cuales fueron colocadas en vasos de precipitación y cuyo pH fue regulado a 5, 4 y 3, utilizando ácido sulfúrico concentrado a temperatura ambiente (25°C). Se observó que la reducción del pH permite precipitar materia orgánica en disolución y generar una mayor cantidad de lodos en comparación con la muestra

cruda [27]. En la Figura 7.3 se muestra la variación del COT lograda luego de la relación del pH entre 3 y 8.

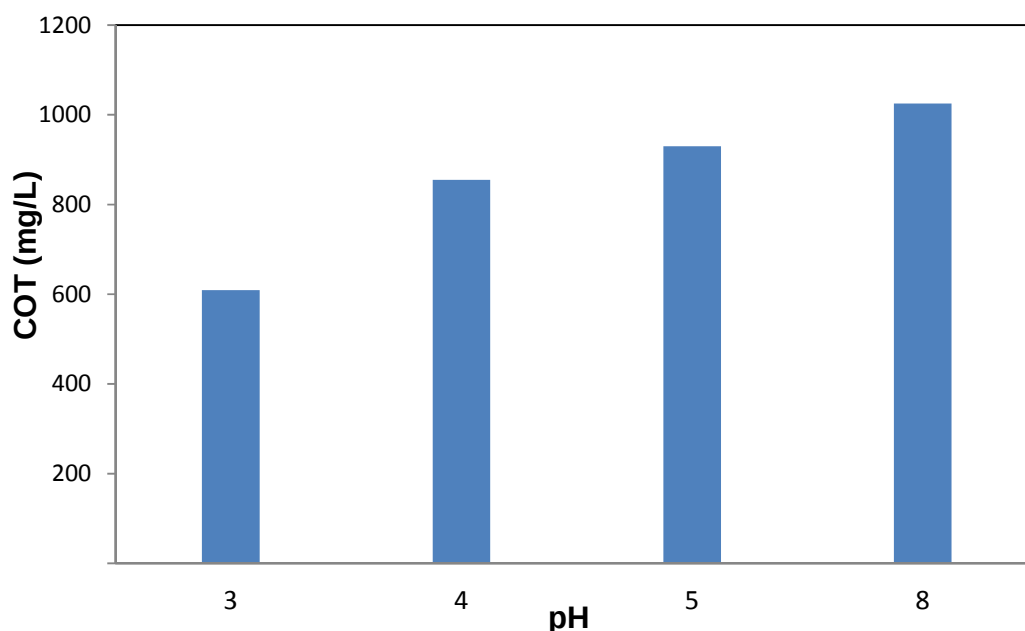


Figura 7.3. Variación del COT a diferentes valores de pH.

Se observa que el COT varía desde un valor inicial de 1025 ppm hasta un valor final entre 609 y 930 ppm a pH entre 3 y 5. La reducción promedio de materia orgánica por regulación del pH a 3 fue del 40%, lo que demuestra el elevado aporte que ofrece el reducir el pH a 3, pues además de lograr el medio ácido requerido para que los reactivos de Fenton oxiden con mayor eficiencia la materia orgánica, se consigue reducir dichos niveles iniciales de materia orgánica, de tal manera que se necesitará aplicar menor cantidad de reactivos químicos en la continuación del tratamiento.

La elevada carga de SST en el agua residual de la industria gráfica impide que los tratamientos avanzados de oxidación sean aplicados directamente al efluente [28]. Durante los ensayos de variación de pH, se identificó que la reducción de éste mejora la formación de coágulos, reduciendo considerablemente la cantidad de sólidos suspendidos totales de la muestra. En la

Figura 7.4 se observa como la variación del pH permite reducir los sólidos suspendidos en el efluente, y modificar el color por la formación de coágulos en el fondo del recipiente y como sobrenadantes.



Figura 7.4. Aspecto de las muestras después de cambiar el pH.

Se midió la toxicidad de las diferentes muestras obtenidas con el fin de determinar si la precipitación por regulación del pH tenía algún efecto sobre aquella. Los resultados se muestran en la Tabla 7.4, donde se evidencia que este pretratamiento no incide en la disminución de la toxicidad del efluente de la industria gráfica.

Tabla 7.4. Toxicidad del efluente a diferentes valores de pH.

pH	Toxicidad (%)
3	98,33
5	99,05
8	99,58

7.7. Efecto de la decantación previa de la muestra

En el tratamiento de aguas residuales la decantación es un proceso ampliamente utilizado y permite la separación de sólidos en suspensión de forma pasiva, o bien mediante la aplicación de coagulación y/o floculación [29]. En nuestro estudio, se observó que al reducir el pH de la muestra de agua residual a 3, una considerable masa de sólidos coagulados descendían hacia el fondo, permitiendo la clarificación del agua. Por esta razón, se desea determinar el tiempo mínimo requerido para que ocurra la decantación máxima de sólidos.

El procedimiento consistió en tomar 1 litro de agua residual en un tanque de sedimentación HACH de 2 litros y agregar ácido sulfúrico concentrado hasta alcanzar pH 3. Se observó que al cabo de 30 minutos la velocidad de sedimentación de los coágulos formados era casi nula (Figura 7.5).



Figura 7.5. Al inicio (izquierda) y luego de 30 minutos (derecha) de la regulación del pH a 3 del efluente de la industria gráfica.

Después de 60 minutos de decantación, se observó que no existía diferencia apreciable en el volumen de los sólidos precipitados en comparación con los generados a los 30 minutos, lo cual se comprobó con la medición de los

SST, cuyo valor se mantuvo en 92 mg/L en ambos tiempos. Considerando que el valor inicial de SST es de 5245 mg/L, la remoción obtenida es del 98%, lo cual podría resultar ser un punto favorable para el incremento de la efectividad de oxidación de los reactivos de Fenton. Se observó además, la resuspensión de lodos en la superficie del líquido, por lo cual se tomó el líquido clarificado que se encontraba bajo los sólidos resuspendidos y sobre los sólidos precipitados (Figura 7.6) para ser utilizado en los posteriores tratamientos.

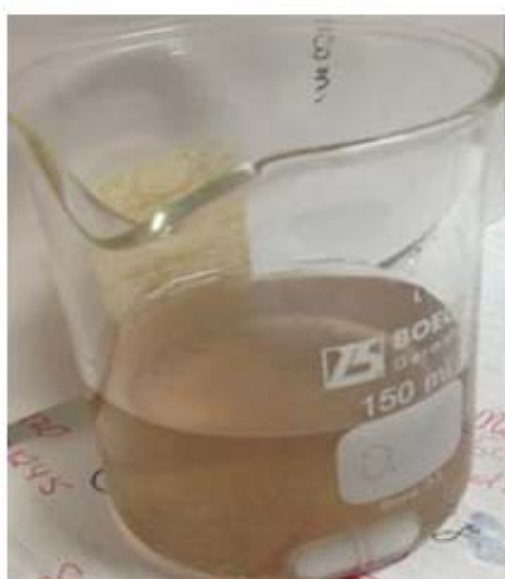


Figura 7.6. Efluente de la industria gráfica luego del proceso de decantación.

7.8. Proceso de Fenton

7.8.1. Efecto de la concentración de H_2O_2

Tal como se ha indicado en capítulos previos, el ajuste de las concentraciones de peróxido y Fe(II) es fundamental para optimizar la degradación por el proceso de Fenton. Una vez que se observó que la decantación de la muestra a pH 3 reducía el COT de forma significativa, se realizó el estudio del efecto de la concentración de peróxido manteniendo constante la de Fe(II) en 3 mM, según lo encontrado en bibliografía [30, 31]. Una vez realizada la decantación

del efluente de la industria gráfica a pH 3 durante 1 hora, es necesario degradar los compuestos tóxicos y reducir la carga orgánica presente que llega a 680 ppm de COT y 99 % de toxicidad. Para esto se estableció el siguiente proceso para determinar las dosis de los reactivos de Fenton necesaria para degradar los contaminantes [32].

Se realizaron 5 pruebas variando la dosis de peróxido de hidrógeno dentro de un rango de 50 a 250 mM, manteniendo constante la dosis de Fe(II) en 3 mM. Las dosis fueron determinadas manteniendo las relaciones $[H_2O_2]/[COT]_0$ y $[Fe]/[COT]_0$ mostradas en la Tabla 7.5. Como se puede observar, las dosis teóricas fueron redondeadas para facilitar el manejo de datos. La temperatura se mantuvo a unos 25 °C y el pH en 3.

Tabla 7.5. Relaciones $[Fe]/[COT]_0$, $[H_2O_2]/[COT]_0$ y $[H_2O_2]/[Fe]$ para determinación de la dosis óptima de peróxido de hidrógeno.

No. Prueba	$[Fe]/[COT]_0$	$[Fe]_{teórico}$	$[Fe]_{exp.}$	$[H_2O_2]/[COT]_0$	$[H_2O_2]_{teórico}$	$[H_2O_2]_{exp.}$
1	0.05	2.83	3	1	56	50
2				2	113	100
3				3	170	150
4				4	226	200
5				5	283	250

Se realizaron mediciones de COT y DQO al cabo de 3 y 24 horas de reacción, cuyos resultados se muestran en la Figura 7.7.

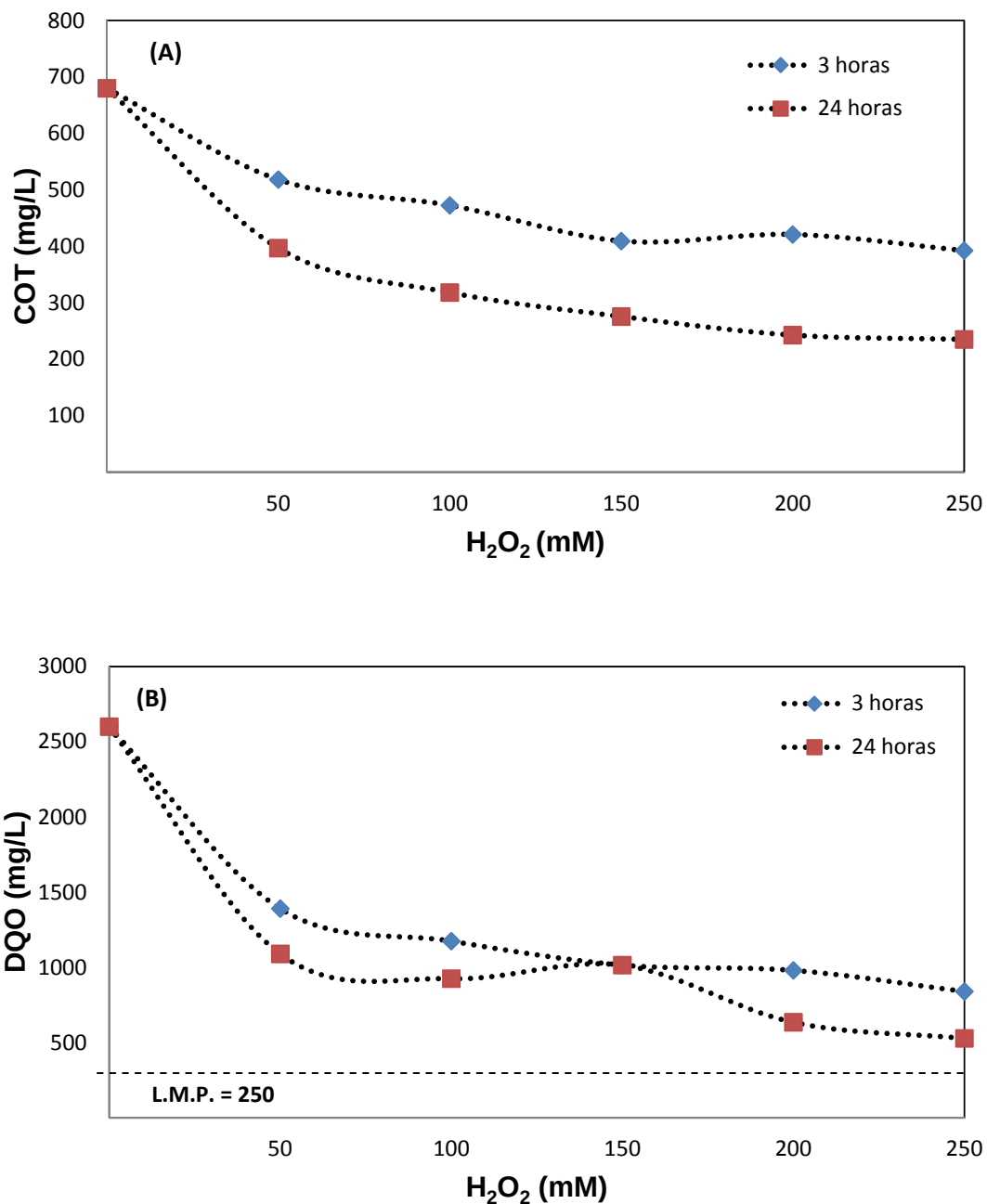


Figura 7.7. Variación del a) COT y la b) DQO luego de 3 y 24 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 , manteniendo una dosis de 3 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.

Tal como se observa, con la concentración de peróxido de hidrógeno más baja ensayada (50 mM) ya se alcanza una buena parte de la mineralización

máxima obtenida a más altas concentraciones. Además, a 24 h se obtiene un aumento de un 20 % de la mineralización del COT con respecto a la obtenida a 3 horas de reacción. Esto puede ser debido a la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} por medio de la reacción con el peróxido remanente, que es una reacción muy lenta, o bien incluso al efecto coagulante que puede estar ejerciendo el Fe^{3+} que ocasiona que la concentración de materia orgánica continúe reduciéndose [33].

La Figura 7.8 muestra la concentración de peróxido de hidrógeno remanente en función de la dosis inicial añadida.

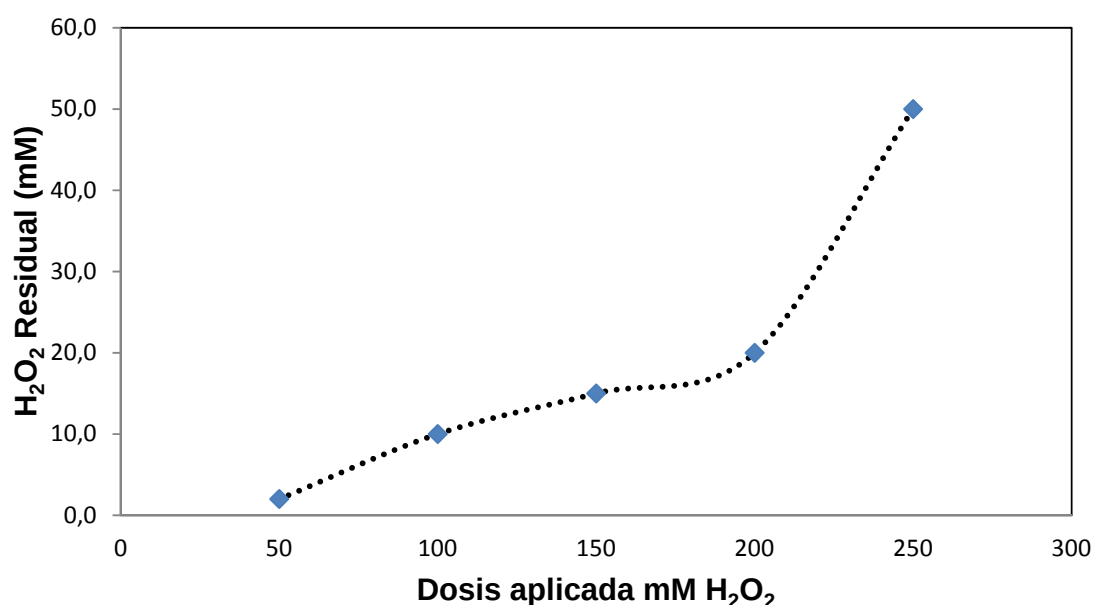


Figura 7.8. Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 3 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 3 mM $\text{Fe}(\text{II})$; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Como puede observarse, a concentraciones de peróxido entre 50 y 200 mM, la cantidad de peróxido residual es directamente proporcional a la dosis aplicada de reactivo oxidante, siendo el remanente en torno al 10% del peróxido de hidrógeno aplicado. Al aumentar la concentración inicial a 250 mM aumenta de forma más pronunciada la cantidad de éste que queda sin reaccionar, por lo que

éste puede ser un criterio para añadir el oxidante, que es el reactivo más caro, de forma que se mantenga la eficiencia del proceso pero a un coste económico razonable. Se observa, además, que el peróxido residual al aplicar 50 mM H_2O_2 es muy bajo a las 3 horas de reacción, sin embargo, en la Figura 7.7 a), se aprecia una reducción del COT desde las 3 horas hasta 24 horas, lo que eleva la probabilidad de que ésta sea ocasionada por la acción coagulante del Fe^{3+} formado.

La remoción de materia orgánica es mayor al 40% para dosis mayores a 150 mM de H_2O_2 , lo cual indica que es necesario una relación aproximada de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}]_0$ de 4. Un aumento de esta relación no afecta significativamente la reducción de parámetros como COT y DQO, por lo cual se establece como dosis óptima la de 200 mM de H_2O_2 para una concentración de FeSO_4 de 3 mM, a falta de optimizar la concentración del metal. Por otro lado, hay que indicar que se presenta una gran cantidad de lodos de color amarillo-naranja luego de neutralizar la muestra al término del tratamiento. En la Figura 7.9 se presentan las muestras durante el tratamiento a los 20 minutos de reacción cada una con 200 mM H_2O_2 y 250 mM H_2O_2 junto a una concentración de catalizador de 3 mM Fe(II) .



Figura 7.9. Aspecto de las muestras luego de 20 minutos de reacción aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) , y 250 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) .

Se puede ver que con una concentración de peróxido de hidrógeno de 250 mM, la formación de espuma, indicativa del desprendimiento de O_2 por reacción

del peróxido, es menor a la ocurrida con 200 mM. En la Figura 7.10 se presentan imágenes de las muestras luego de dos horas de tratamiento aplicando dosis de 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 y 3 mM de Fe(II) .

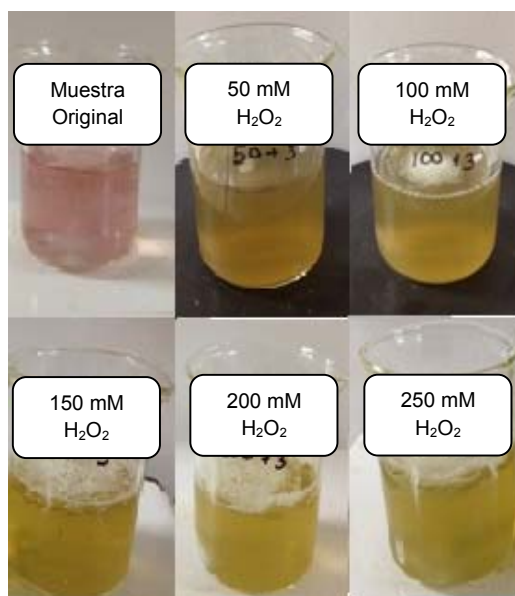


Figura 7.10. Aspecto de las muestras luego de 2 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 3 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Se puede observar que la muestra previo a la aplicación de H_2O_2 presenta un color rosa pálido, y una vez aplicado el reactivo toma un color café anaranjado. Por otro lado se observa que a medida que se aumenta la concentración de H_2O_2 la cantidad de espuma formada incrementa en un tiempo de reacción de 5 minutos, y el color cambia a medida que la reacción avanza a un color verde claro.

Por otro lado, es importante conocer la relación DQO/COT que alcanza el agua tratada, relación indicadora de la resistencia que esta posee a la oxidación al dicromato. Esta relación es mayormente usada en aguas residuales industriales [34] y compuestos orgánicos específicos. Su aplicación en aguas naturales es poco común [35, 36, 38]. El valor DQO/COT teórico es 2.67, correspondiente a la división entre las masas molares del oxígeno molecular y el carbono. Estudios

272

previos [23, 36] reportan que valores de DQO/COT menores a 1.3 indican que el carbono orgánico residual se debe mayormente a compuestos orgánicos refractarios. En el reporte anual del periodo 2005-2006 que publicó la *West Bengal Pollution Control Board* [39], se presentan los resultados de un estudio realizado a diferentes tipos de industrias en los que se determinó las relaciones promedio de DQO/COT del agua residual evaluada, antes y después de un tratamiento. De acuerdo a este estudio, en el caso de industrias en las que se emplean tintas, el ratio DQO/COT del agua cruda es por lo general 3.97, bajando hasta 3.76 luego de un tratamiento. La Figura 7.11 muestra la relación DQO/COT luego de tres horas de tratamiento aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) .

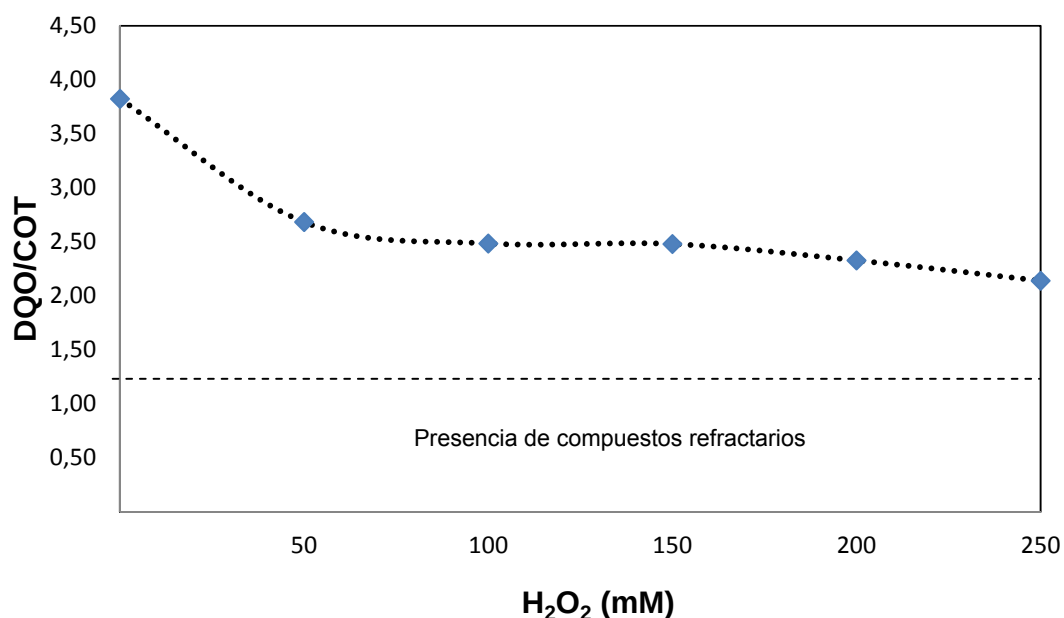


Figura 7.11. Variación de la relación DQO/COT luego de 3 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 3 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$. Los valores de DQO/COT inferiores a 1.3 (línea discontinua) corresponden a compuestos refractarios.

Se evidencia una reducción desde 3.82 hasta un máximo de 2.14 en la prueba con 250 mM de H_2O_2 y 3 mM de Fe(II) . Sin embargo, el cambio producido de DQO/COT no es significativo entre las dosis evaluadas. La Figura 7.12 muestra

la evolución de la relación DBO_5/DQO , indicativa de la biodegradabilidad de la muestra, con la concentración de peróxido añadida manteniendo constante la concentración del catalizador.

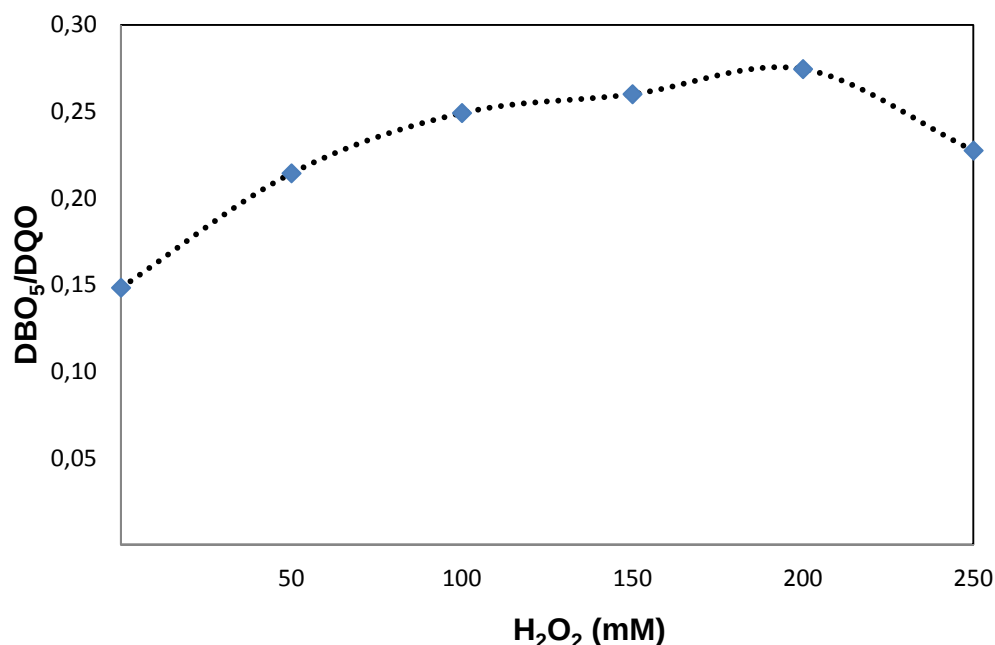


Figura 7.12. Variación del índice de biodegradabilidad luego de 3 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H_2O_2 , manteniendo una dosis de 3 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Se evidencia que el índice de biodegradabilidad incrementa de 0.15 hasta un máximo de 0.27, al utilizar una dosis de 200 mM de H_2O_2 y 3 mM de Fe (II) a temperatura ambiente. El índice disminuye con el aumento de la concentración inicial de H_2O_2 a 250 mM. Otros estudios muestran [40] que esto ocurre básicamente debido a que un exceso de peróxido de hidrógeno puede causar que las reacciones de formación de hidroxilos se inviertan, ocasionando una disminución en la eficiencia de las reacciones de Fenton. Cabe mencionar que para evitar que el peróxido residual interfiera en los resultados de DQO, DBO_5 y toxicidad realizados, se adicionó de forma estequiométrica catalasa en solución (como se indica en el Capítulo 4 de Técnicas Analíticas) a todas las muestras previo a su análisis con el fin de acelerar la descomposición del peróxido de

hidrógeno residual. De esta manera, se descarta que el aumento de la relación DQO/COT se deba al exceso de peróxido residual que pudiera haber reaccionado con el dicromato de potasio agregado en el análisis de DQO, aumentando de forma ficticia este valor [41, 42].

Otro parámetro muy utilizado en el tratamiento de aguas residuales es el Estado de Oxidación Promedio (AOS por sus siglas en inglés), útil para conocer el grado de oxidación de soluciones complejas y que proporciona información indirecta de la probabilidad de biodegradación de dicha solución. Este parámetro puede alcanzar un valor máximo de 4, para el CO₂, y -4, para CH₄, que corresponden al estado más oxidado y más reducido del carbono [43]. La relación se indica en la Ec. 1 y utiliza las concentraciones de oxígeno y carbono en mg/L.

$$AOS = \frac{4(COT - DQO)}{COT} \quad \text{Ec. 1}$$

Estudios previos indican que un aumento en el estado de oxidación promedio conlleva a un incremento en la biodegradabilidad [43] y una reducción de la toxicidad [44]. En la Figura 7.13 se muestra la variación del estado de oxidación promedio (AOS) de una muestra luego de ser sometida al proceso de Fenton variando la dosis de peróxido de hidrógeno y manteniendo constante la dosis de Fe(II).

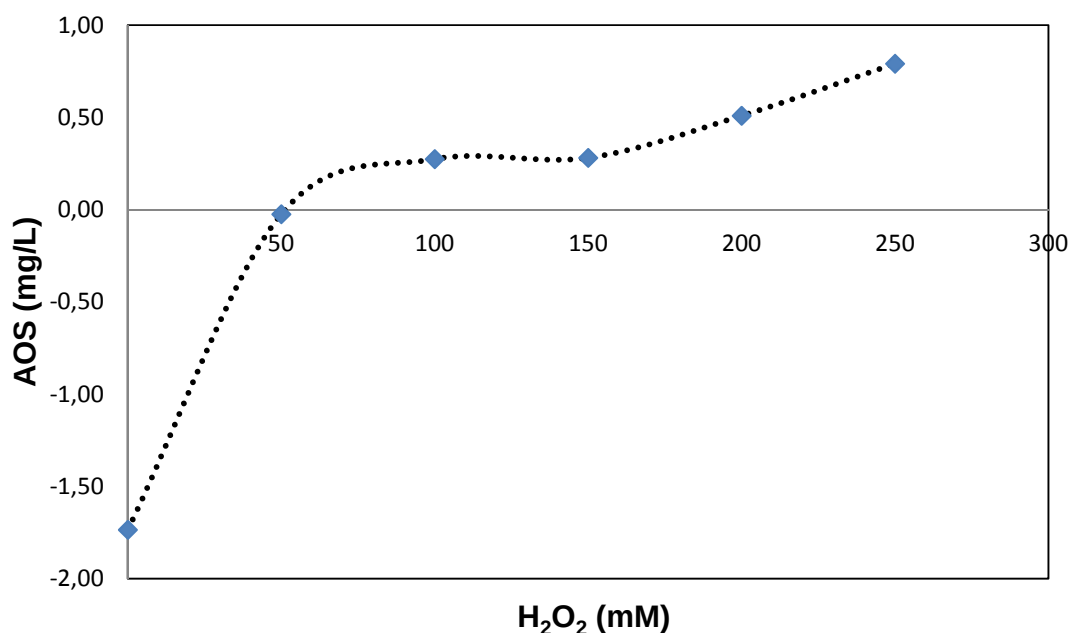


Figura 7.13. Variación del AOS luego de 2 horas de reacción aplicando 50, 100, 150, 200 y 250 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 3 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.

Se puede observar como el AOS aumenta conforme se incrementa la dosis de peróxido de hidrógeno en las reacciones de Fenton, llegando hasta un valor máximo de 0.79 al aplicar una dosis de 250 mM de H₂O₂. Este resultado pone de manifiesto que aunque no se observe una importante reducción del COT (Figura 7.7a) sí está teniendo lugar la degradación de la materia orgánica.

Con el fin de conocer el efecto únicamente del peróxido de hidrógeno, se aplicó a una muestra previamente decantada a pH 3 una dosis de 100 mM de H₂O₂. Los resultados después de 2 horas de reacción únicamente removi6 el 0.6% del COT y el 19% de la DQO inicial. Estos resultados de mostraron la ineficiencia del proceso de oxidación solo con peróxido de hidrógeno.

7.8.2. Efecto de la concentración del sulfato de hierro

Las TAOs emplean ciertos catalizadores, como el cobre [45, 46], el dióxido de titanio [47, 48] y el hierro [49] con el fin de que contribuyan a obtener mayores velocidades de reacción y mayores eficiencias de remoción de contaminantes [50]. Durante años las TAOs han sido objeto de estudio, demostrando que el sulfato de hierro heptahidratado representa una excelente fuente de hierro por su no toxicidad y coste económico reducido [22, 23, 51]. El objetivo del apartado anterior fue establecer una dosis óptima de H_2O_2 para emplearla como dosis fija en la búsqueda de la concentración de FeSO_4 que brinde mejores resultados. Con el fin de determinar que dosis de Fe(II) permitiría la mayor remoción de materia orgánica, se realizaron 6 pruebas variando la dosis de Fe(II) , de tal forma que se tenga las relaciones de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$ y $[\text{Fe}]/[\text{COT}]_0$ tal como se muestra en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6. Relaciones $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}]_0$ y $[\text{Fe}]/[\text{COT}]_0$ para la determinación de la dosis óptima de Fe(II) empleando 200 mM H_2O_2 .

No. Prueba	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}]_0$	$[\text{Fe}]/[\text{COT}]_0$	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$	$[\text{Fe}](\text{mM})$
1	4	0.01	333.3	0.6
2		0.02	166.7	1.2
3		0.03	111.1	1.8
4		0.04	83.3	2.4
5		0.05	66.6	3
6		0.10	33.3	6

En la Figura 7.14 se muestran los resultados de COT y DQO al cabo 2 y 24 horas de reacción empleando las dosis anteriormente indicadas.

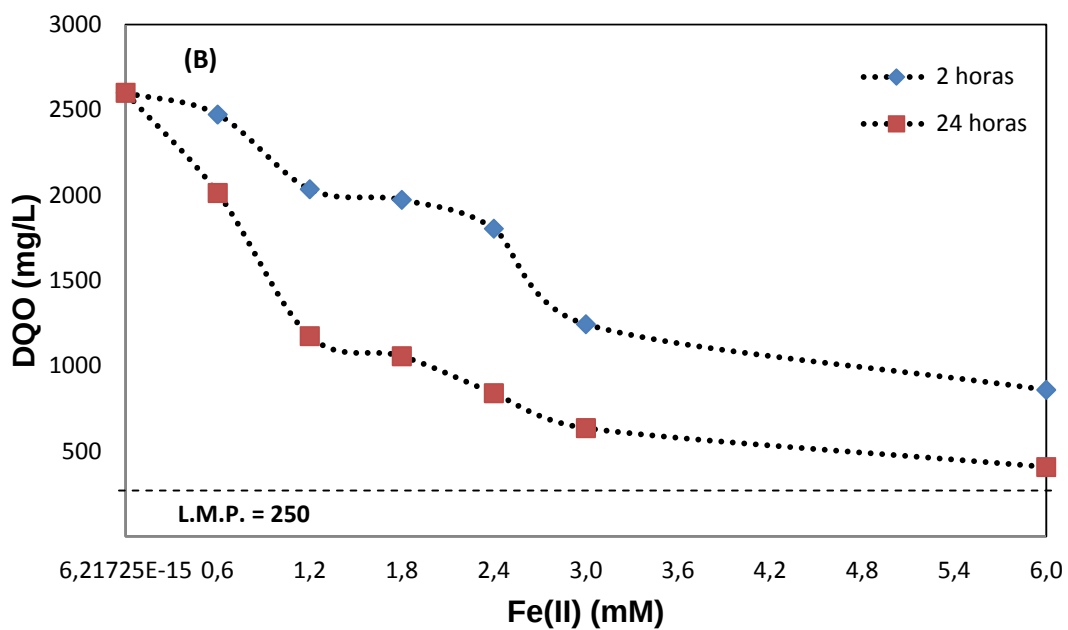
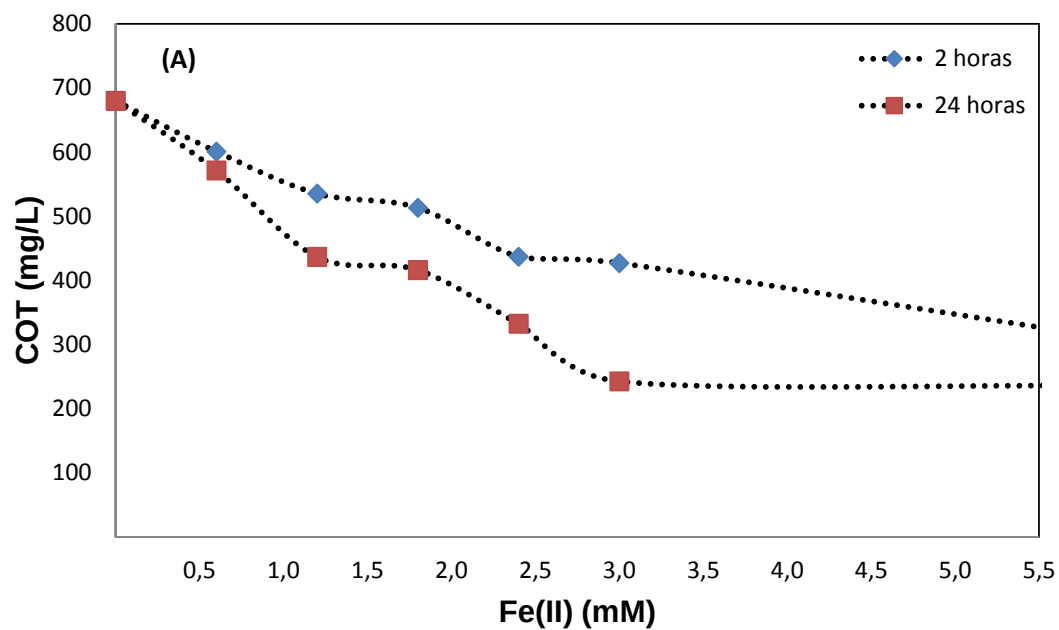


Figura 7.14. Variación del a) COT y la b) DQO luego de 2 y 24 horas de reacción aplicando 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3 y 6 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H₂O₂; pH 3, T=25°C.

Se observa que el aumento de Fe(II) favorece la mineralización de la materia orgánica. Sin embargo, no se evidencia diferencia significativa entre la dosis de 3 mM y 6 mM de Fe(II). Otro aspecto a considerar es que a pesar de incrementar la concentración del catalizador, sigue existiendo una cantidad de COT significativa al cabo de 24 horas de reacción. Una forma de aumentar la eficiencia del proceso sería incrementar la temperatura para aumentar la velocidad de reacción y reducir el consumo de reactivos. Otro camino sería aplicar UV al proceso para favorecer las reacciones de Fenton [52, 53]. Se puede ver que la DQO alcanza una remoción máxima del 67% al aplicar una dosis de 6 mM de Fe(II) y 200 mM de H_2O_2 . Al reducir a dosis de Fe(II) a 3 mM se observó que la remoción de DQO disminuyó al 52% en las dos horas de reacción. Mientras que al utilizar una dosis de 0.6 mM de Fe(II) no se percibía reacción inclusive luego de las dos horas del proceso, por lo cual la remoción de DQO fue insignificante.

En la Figura 7.15 se presenta una imagen que capta el aspecto de las muestras mientras son tratadas con distinta dosis de reactivos de Fenton a los 5 minutos de reacción.



Figura 7.15. Aspecto de las muestras luego de 5 minutos de reacción aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) (izquierda) y aplicando 200 mM H_2O_2 y 0.6 mM Fe(II) (derecha); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Se observa que existe una reacción más acelerada en la muestra tratada con 3 mM de Fe(II) ya que presenta mayor burbujeo y genera una espuma blanca en la superficie del reactor, mientras que el reactor de la derecha a 0,6 mM de Fe(II) no presenta un burbujeo considerable, lo cual indica que la reacción se da forma vigorosa al aumentar la concentración del catalizador.

Otra forma de verificar lo sucedido es analizando el estado de oxidación de la materia orgánica presente. En la Figura 7.16 se muestra el estado de oxidación promedio para las diferentes dosis después de 2 y 24 horas.

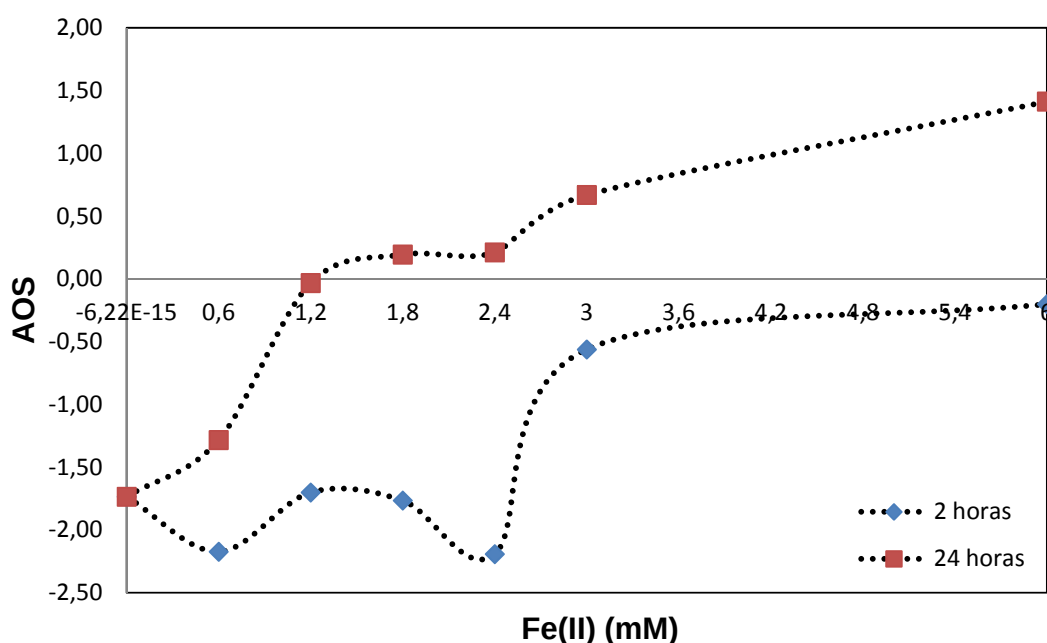


Figura 7.16. Variación del AOS luego de 2 y 24 horas de reacción aplicando 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3 y 6 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H₂O₂; pH 3, T=25°C.

Se evidencia una disminución del grado de oxidación al aplicar bajas dosis del catalizador, sin embargo, al aumentar la concentración de Fe²⁺ claramente se observa un incremento del AOS similar al obtenido con el estudio con H₂O₂, además el incremento del AOS luego de 24 horas de reacción es significativo.

Además, se realizó una medición del peróxido de hidrógeno residual por método de titulación con permanganato de potasio [54] para estimar su concentración luego de 2 horas y 24 horas de reacción, cuyos resultados se muestran en la Figura 7.17.

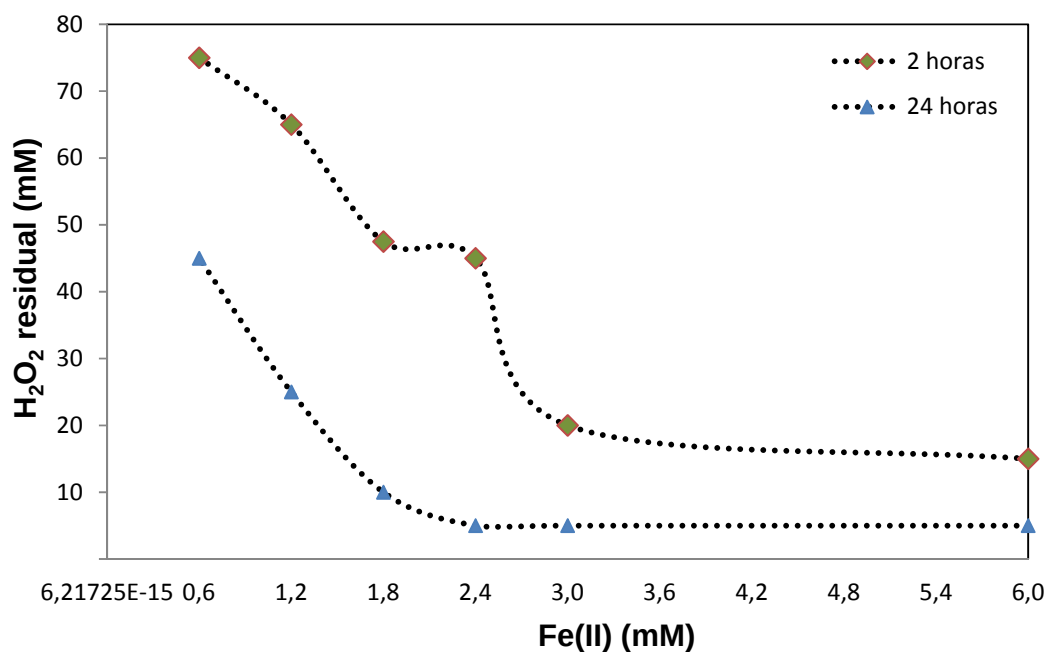


Figura 7.17. Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 2 y 24 horas de reacción aplicando 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3 y 6 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H₂O₂; pH 3, T=25°C.

Se observa que un incremento de la concentración de hierro permite reducir la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en la muestra. Al cabo de un día de reacción se observa que no existe diferencia significativa entre la concentración de sulfato de hierro de 2,4 a 6 mM ya que presentan una concentración de peróxido de hidrógeno de 5 mM. Comparando estos resultados con los mostrados en la Figura 7.14a en las que se observa que el COT es removido 27 y 10 puntos porcentuales más entre las 2 y 24 horas de tratamiento con las dosis de 3 y 6 mM de sulfato de hierro y 200 mM de peróxido de hidrógeno, se podría inferir que parte de la degradación de la materia orgánica podría tratarse de una coagulación efectuada por el ion Fe³⁺. Es importante ver como la cantidad de Fe(II) afecta

directamente a la velocidad de reacción, dado que al agregar 6 mM de Fe(II) a las dos primeras horas de reacción la cantidad de peróxido residual indica que se ha consumido el 92,5% del H₂O₂ agregado inicialmente, mientras que con una dosis de 0.6 mM de Fe(II) la cantidad consumida es de apenas el 62,5%.

Anteriormente se había trabajado con concentraciones de Fe(II) entre 0,24 mM hasta 6 mM en las reacciones de Fenton, y los resultados mostraron que al utilizar una dosis de 3 mM del catalizador se obtenía la mayor remoción de materia orgánica, y la mayor velocidad de reacción. Dichos resultados anteriores han sido comprobados con las pruebas realizadas.

Es importante destacar que las reacciones de Fenton en el efluente de la industria gráfica ocurren de forma violenta en el intervalo de 10 a 20 minutos, y es notorio un burbujeo violento y la presencia de mucha espuma. Sin embargo la reacción continúa de forma más lenta durante 1 hora, y prácticamente la espuma y el burbujeo desaparecen. El olor que se desprende durante la reacción es similar a ciertos ácidos orgánicos fuertes, por lo que podría tratarse de los ácidos oxálico o fórmico, o también del desprendimiento de disolventes durante el burbujeo. Esto se determinará a partir de cromatografía iónica para comprobar la existencia de los ácidos mencionados en la muestra de agua tratada.

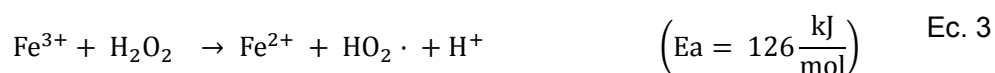
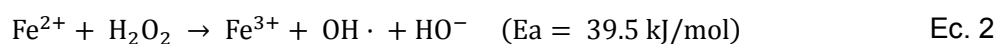
Se observó también que al aplicar 200 mM de H₂O₂ y dosis entre 0.6 a 6 mM FeSO₄, se obtuvo una reducción de la toxicidad; partiendo de una toxicidad inicial de 99,58%, ésta se redujo hasta 29,73%, demostrando así que el proceso de Fenton permite reducir no solo la materia orgánica en un 42,4%, sino también la toxicidad del efluente en un 70%, lo que podría favorecer su disposición final en cuerpos de agua no críticos por su uso.

7.8.3. Efecto de la temperatura en las reacciones de Fenton

Tal como se ha indicado previamente, la reducción del COT al cabo de 2 h de reacción fue inferior al 40%, mientras que al cabo de 24 h se llegó cerca del 70

282

%. Esto puede explicarse teniendo en cuenta lo tratado en el capítulo 2 respecto al carácter endotérmico de las reacciones Ec. 2 y Ec. 3 del proceso de Fenton.



$$(k = 0.01 - 0.02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})$$

Además, la reacción (Ec. 3) es mucho más lenta que la Ec. 2, por tanto, un aumento de la temperatura puede acelerar sobre todo la reacción (Ec. 3) regenerando el Fe^{2+} y de esta forma incentivar el proceso de degradación como se ha observado en otros estudios [55, 56]. De esta forma, con la idea de aumentar la eficiencia del proceso, estudiamos el efecto de la temperatura en las reacciones Fenton, para favorecer la velocidad de reacción y determinar si es posible reducir la concentración de peróxido de hidrógeno y el Fe(II).

Se realizaron seis pruebas variando la temperatura de 25°C a 70°C, dosificando 200 mM de H_2O_2 y 3 mM de Fe(II) en 250 ml de agua residual previamente decantada a pH 3. La temperatura fue controlada para asegurar una desviación no mayor al 5% durante el trabajo. Los resultados de la degradación de materia orgánica se muestran en la Figura 7.18.

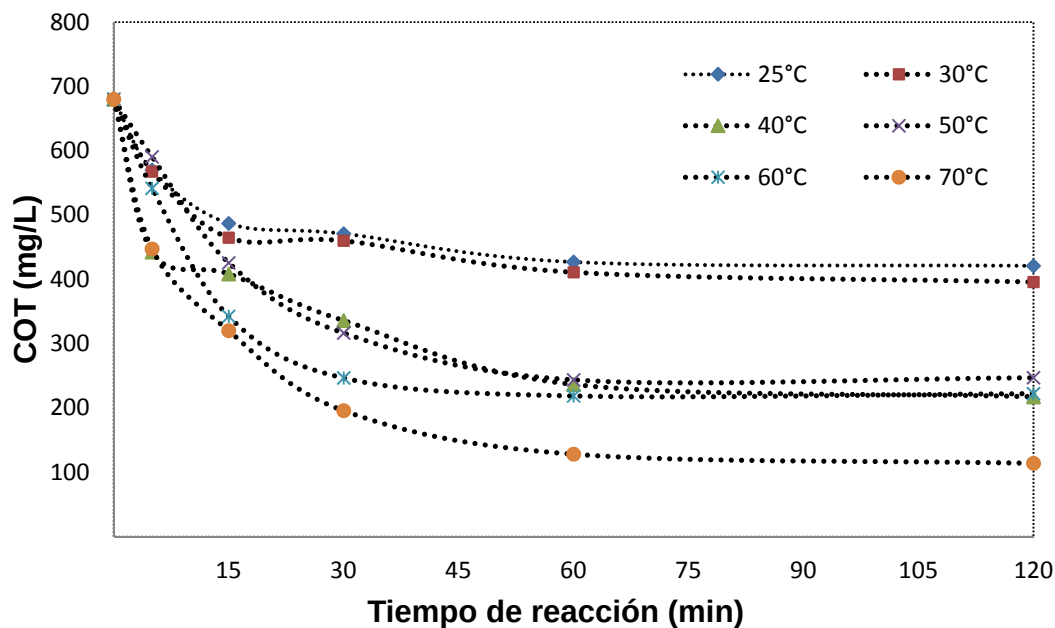


Figura 7.18. Variación del COT durante las reacciones de Fenton aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$, 30°C , 40°C , 50°C , 60°C y 70°C .

La Figura anterior muestra que existe diferencia significativa al aumentar la temperatura de 30°C a 40°C , sin embargo entre 40°C y 60°C no existe diferencia significativa en los resultados. A 70°C , se observa mayor eficiencia en la remoción de COT, por lo cual, la temperatura óptima de reacción estaría entre 40°C y 70°C . La remoción de COT a 70°C alcanza el 83% en 1 hora, mientras que a 40°C , alcanza el 68%.

En la Figura 7.19, se observa la cinética de la reacción en base a la concentración del COT aplicando 200 mM de H_2O_2 y 3 mM de Fe(II) a varias temperaturas entre 25°C a 70°C . La pendiente más pronunciada corresponde a la reacción llevada a cabo a 70°C ($k = 0.0135 \text{ min}^{-1}$) e indica que la velocidad de la reacción a esta temperatura es mayor que en los otros casos. De acuerdo a la gráfica, la velocidad de reacción a 40°C , 50°C y 60°C es la misma ($k = 0.0081 \text{ min}^{-1}$).

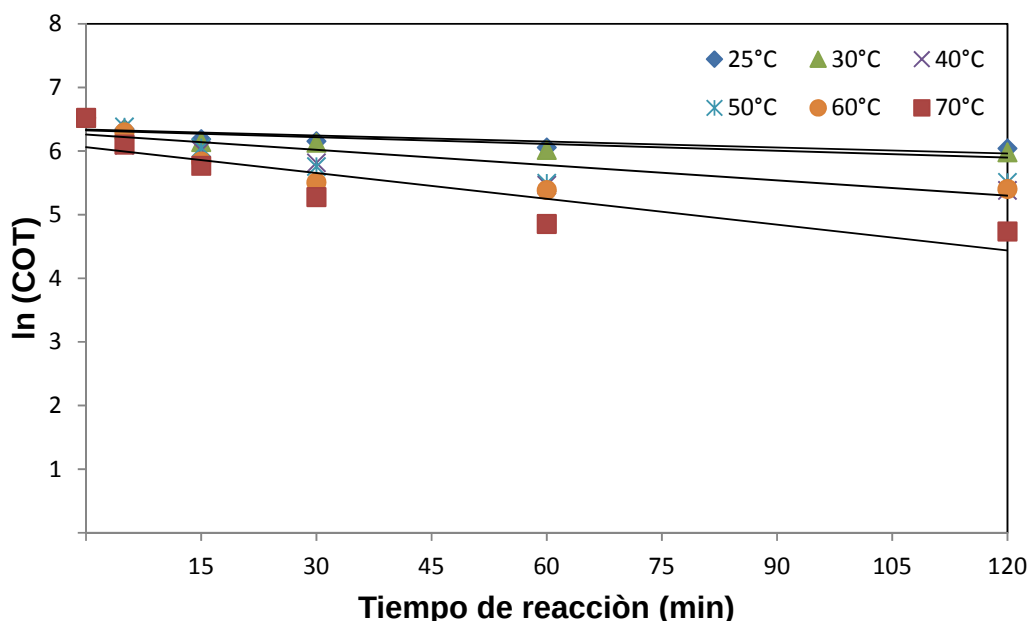


Figura 7.19. Cinética de mineralización de pseudo primer orden durante las reacciones de Fenton aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$, 30°C , 40°C , 50°C , 60°C y 70°C .

En las reacciones de Fenton a 70°C , los mayores niveles de reacción ocurren a los 15 minutos, sin embargo se observa una mayor formación de espuma a los 30 minutos de reacción, la cual continúa hasta las 2 horas de la reacción. Al aplicar los reactivos de Fenton se observa un cambio en la coloración de rosa (color característico de este tipo de agua residual a pH 3 luego de la sedimentación) a naranja. Se percibe un olor a ácido fórmico y acético durante la reacción, y se observa una disminución de pH de 3 a 2.3, probablemente por la formación de ácidos orgánicos. En la Figura 7.20, se observa que los reactores a 50°C y 60°C presentan un color mucho más claro que la reacción a 30°C , a un tiempo de reacción de 30 minutos. Es importante destacar que a medida que la reacción se va desarrollando el color pasa de ser un café-naranja a un amarillo claro. Por lo cual el cambio de color muestra de forma indirecta la velocidad de reacción.

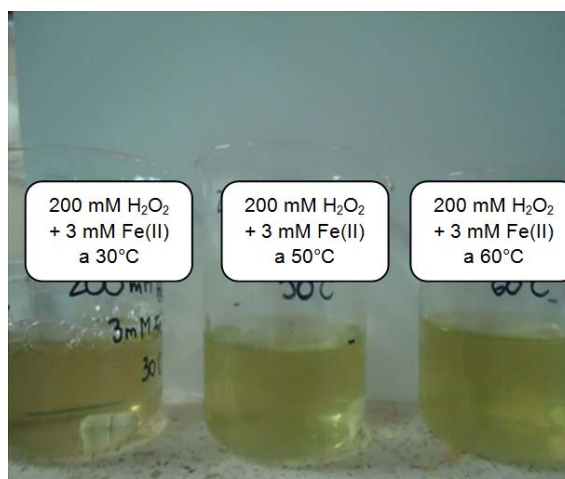


Figura 7.20. Aspecto de las muestras después de 2 horas a diferentes temperaturas.

La remoción de materia orgánica a 70°C es del 83%, mientras que de 40°C a 60°C es del 64% a 68% a las 2 horas, siendo poco significativa al transcurrir más tiempo. El proceso que se plantea se muestra en la Figura 7.21, a una temperatura de 40°C y pH 3. En la Figura 7.22 se presenta la DQO luego de 2 horas de reacción a diferentes temperaturas.

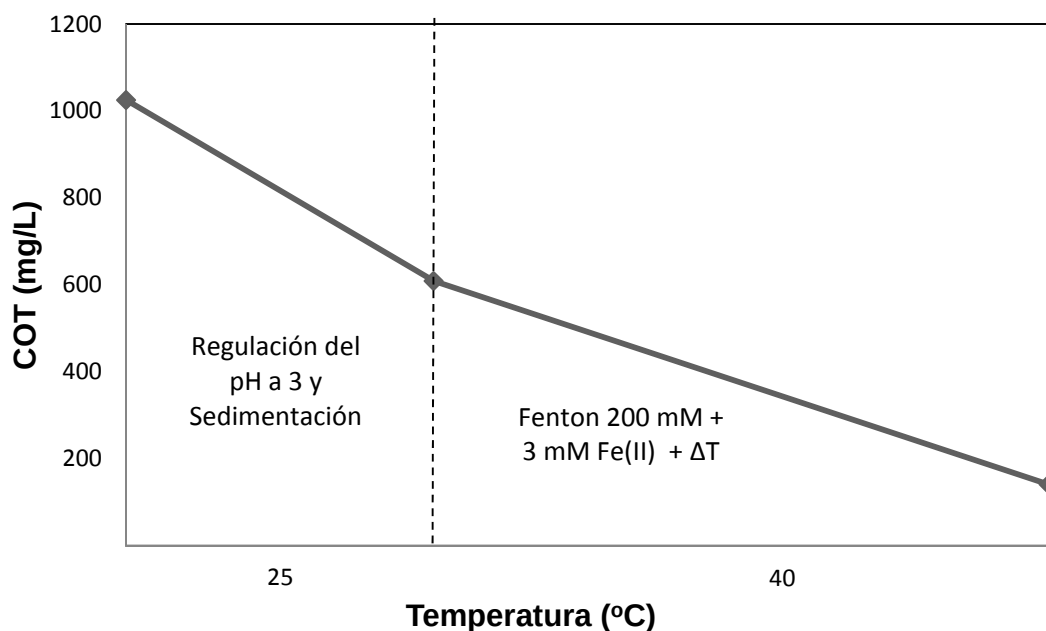
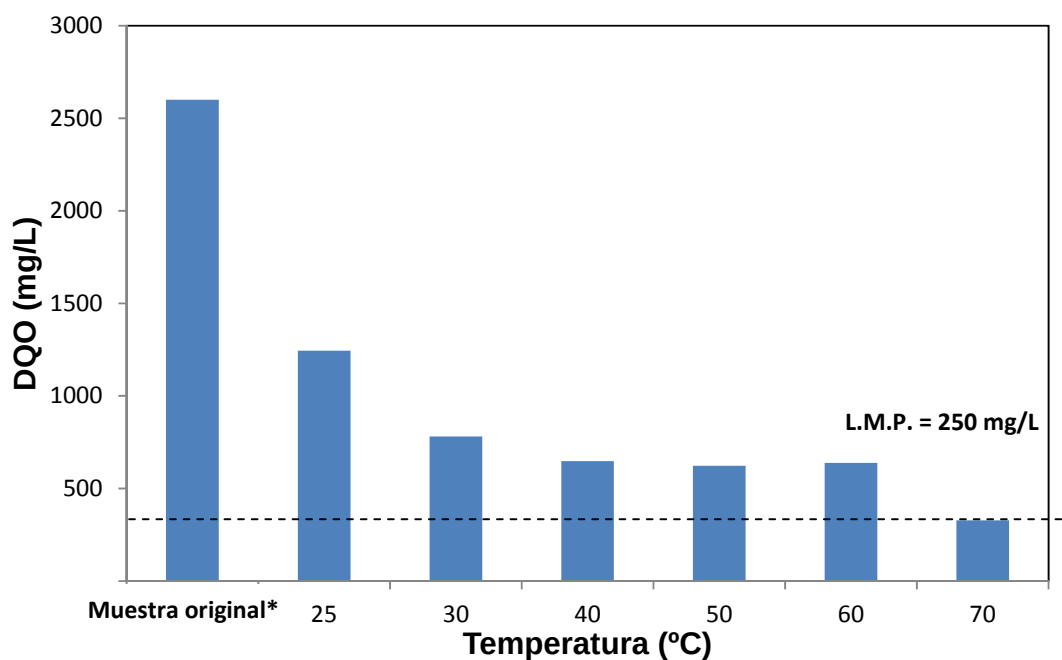


Figura 7.21. Variación del COT luego de la sedimentación (25 °C) y Fenton (40°C).



* La temperatura de la muestra original era de 20°C.

Figura 7.22. Variación de la DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II); pH 3, T=25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.

A 70°C se obtiene la máxima remoción, que es del 87% y que fue aumentando claramente a partir de los 40°C. Por lo cual se establece que la temperatura óptima debería estar entre los 40°C y 70°C. En la Figura 7.23, se muestra la cinética de remoción de toxicidad durante las reacciones de Fenton aplicadas a 40°C y 70°C.

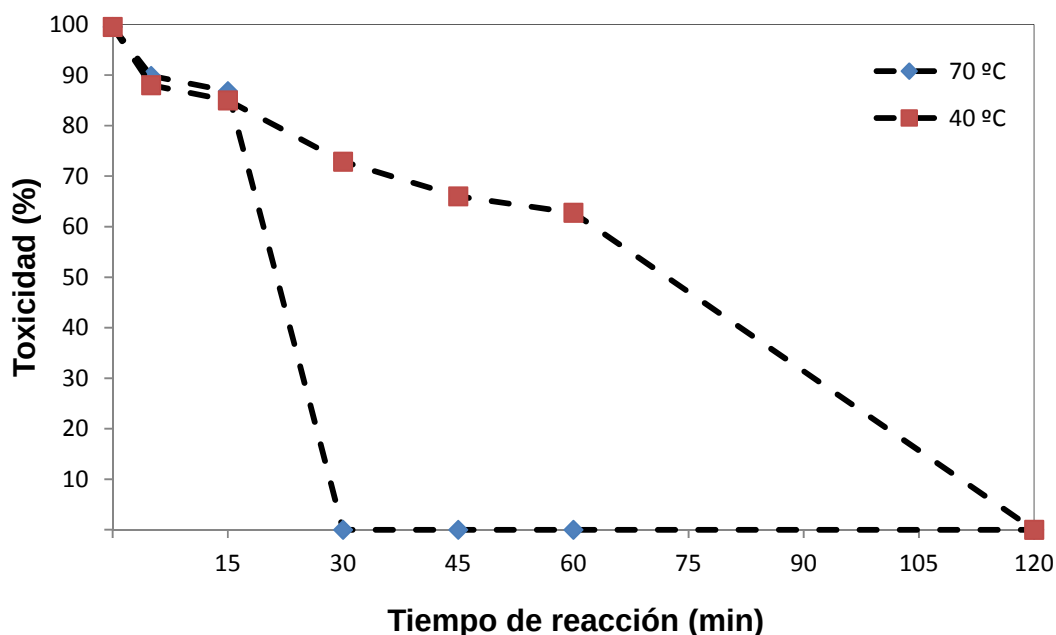


Figura 7.23. Variación de la toxicidad durante las reacciones de Fenton aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) ; pH 3, $T=40^\circ\text{C}$ y 70°C .

En la Figura anterior se puede determinar que a 70°C existe una mayor velocidad de disminución de la toxicidad, ya que a los 30 minutos la toxicidad pasa de ser 85% a 0%. Mientras que a 40°C , la toxicidad es reducida en su totalidad al cabo de las dos horas de la reacción. Por ende si se desea disminuir el tiempo en el reactor es recomendable trabajar a temperaturas alrededor de 70°C . En cuanto a la producción de lodos vale recalcar que no existe diferencia significativa en el volumen de lodos generados al aumentar la temperatura. En promedio se estimó un volumen de 0.1 m^3 de lodos por m^3 de agua tratada.

Por otro lado, la cantidad de peróxido residual a las dos horas de reacción, no cambió de forma significativa después de este tiempo. La concentración final fue de 5 mM para temperaturas entre 30°C y 60°C , y 1.5 mM al utilizar una temperatura de 70°C . En todos los casos la concentración final del oxidante fue menor que al utilizar temperatura ambiente en las reacciones de Fenton, la cual correspondía a un valor de 20 mM. Es decir, que un incremento de temperatura permite reducir la cantidad de peróxido de hidrógeno remanente en un 75%, que

dada la toxicidad del peróxido es un resultado interesante desde el punto de vista del post-tratamiento mediante métodos biológicos.

7.8.4. Efecto de los sólidos suspendidos en las reacciones de Fenton

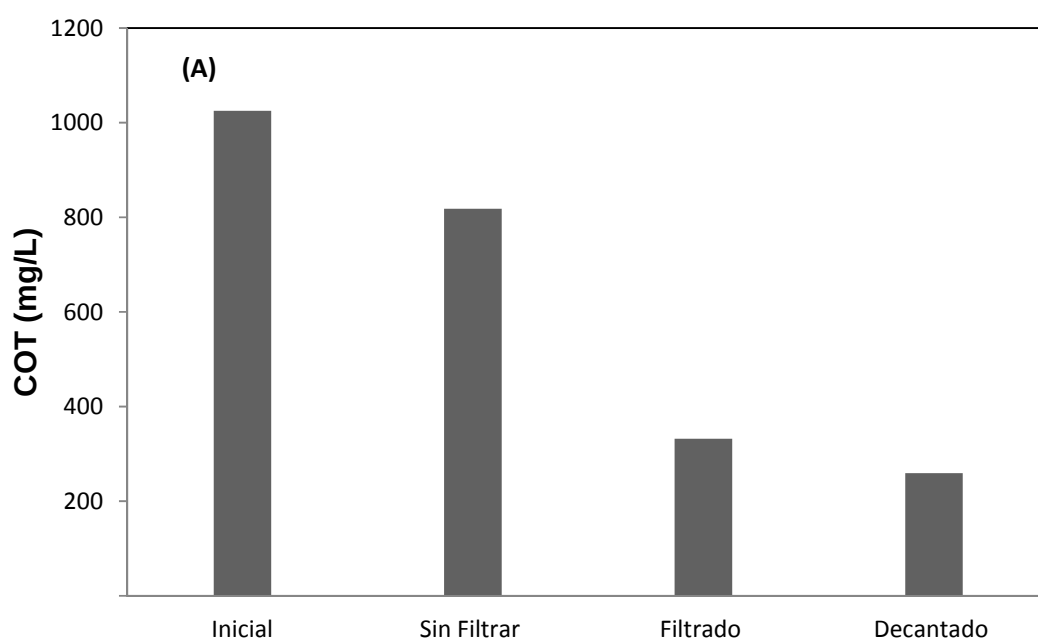
Los sólidos suspendidos totales interfieren en el proceso de Fenton de manera considerable [28, 57]. Por esta razón se llevaron a cabo ensayos aplicando los reactivos de Fenton a la muestra original a pH 3 en tres condiciones distintas: filtrada, no filtrada, y decantada, con el fin de analizar la efectividad del tratamiento con diferentes niveles de SST, y establecer si realmente se necesitará incluir un decantador en el sistema de tratamiento general. Por esta razón, se procede a la aplicación de los reactivos de Fenton en una dosis de 200 mM de H_2O_2 y 3 mM de Fe(II) ; a 25°C y pH 3, a tres muestras diferentes: efluente original (sólo acidificación con sulfúrico y adición de reactivos Fenton), efluente filtrado al vacío (acidificación con sulfúrico, filtración 0,45 μm , y adición de reactivos Fenton), y efluente decantado (después de la acidificación se esperan 30 minutos, y se agregan los reactivos Fenton al líquido clarificado).

La remoción de materia orgánica aplicando el tratamiento de Fenton a la muestra filtrada y a la decantada fue en promedio del 68%, mientras que la muestra sin filtrar dio una remoción del 21%. Sin embargo, en todos los casos la toxicidad de la muestra fue eliminada en su totalidad. Los resultados se muestran en la Tabla 7.7 donde se evidencia que los sólidos en suspensión afectan inclusive a la cinética de las reacciones de Fenton. Esto puede ser debido a que los sólidos en suspensión extraen Fe(II) mediante adsorción o formación de complejos, haciendo que su concentración efectiva sea notablemente menor [58]. Vale recalcar que la muestra que previamente fue decantada bajó la concentración de COT, tal como se mostró en la Figura 7.21, por lo cual al aplicar la misma dosis de los reactivos de Fenton se obtiene una disminución del COT que supera en 100 ppm a la muestra filtrada.

Tabla 7.7. Variación de COT durante el proceso de Fenton aplicando 200 mM H₂O₂ y 3 mM Fe(II) en agua residual con diferentes niveles de SST; pH 3, T=25°C.

Tiempo (min)	COT (mg/L)		
	Sin Filtrar	Filtrado	Decantado
0	1025	1025	680
5	862,8	843,9	541,6
15	818,2	572	342,5
30	818,2	332	246,7
60	818,2	332	259,4

En la Figura 7.24 se muestra la comparación de las concentraciones de COT y la DQO que se logra 1 hora después del tratamiento de Fenton a pH 3 bajo diferentes condiciones.



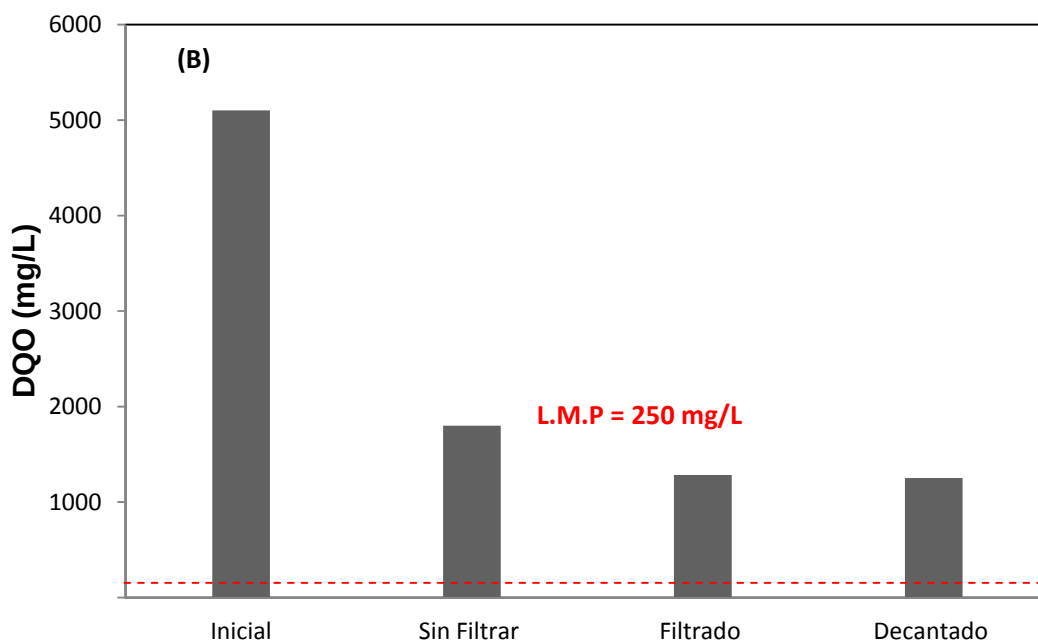


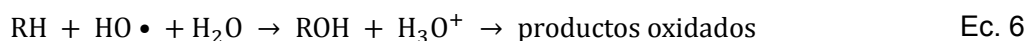
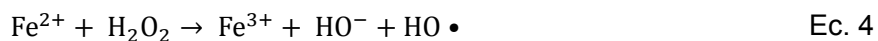
Figura 7.24. Variación del a) COT y la b) DQO luego de 1 hora de reacción aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) en agua residual sin filtrar, filtrado y decantado; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Se observa que el efluente previamente decantado, y el filtrado presentan mayores remociones de materia orgánica que el que no está filtrado a la primera hora de tratamiento. Sobre la DQO también se produce el mismo efecto, pero en menor significación. De esta manera, se comprueba que la eliminación de los sólidos suspendidos totales previo al tratamiento es de gran importancia antes de aplicar los reactivos de Fenton. Finalmente, llevándolo a escala mayor, el costo económico del proceso en general se verá menos afectado al añadir un decantador con tiempo de retención de 30 minutos antes que filtrar la muestra original.

7.9. Proceso de foto-Fenton.

El proceso de foto-Fenton emplea peróxido de hidrógeno y sales ferrosas para la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ [59], aumentando significativamente el porcentaje de eficiencia en la remoción de materia orgánica debido a la

generación adicional de HO[•] mediante luz ultravioleta [60, 61]. El proceso se inicia con la adición de H₂O₂ y Fe²⁺, Ec. 4.



Debido a la irradiación de luz UV, el Fe³⁺ es continuamente reducido a Fe²⁺, Ec. 7, y la reacción Fenton, Ec. 4, inicia nuevamente por la participación del Fe²⁺ fotogenerado [61].

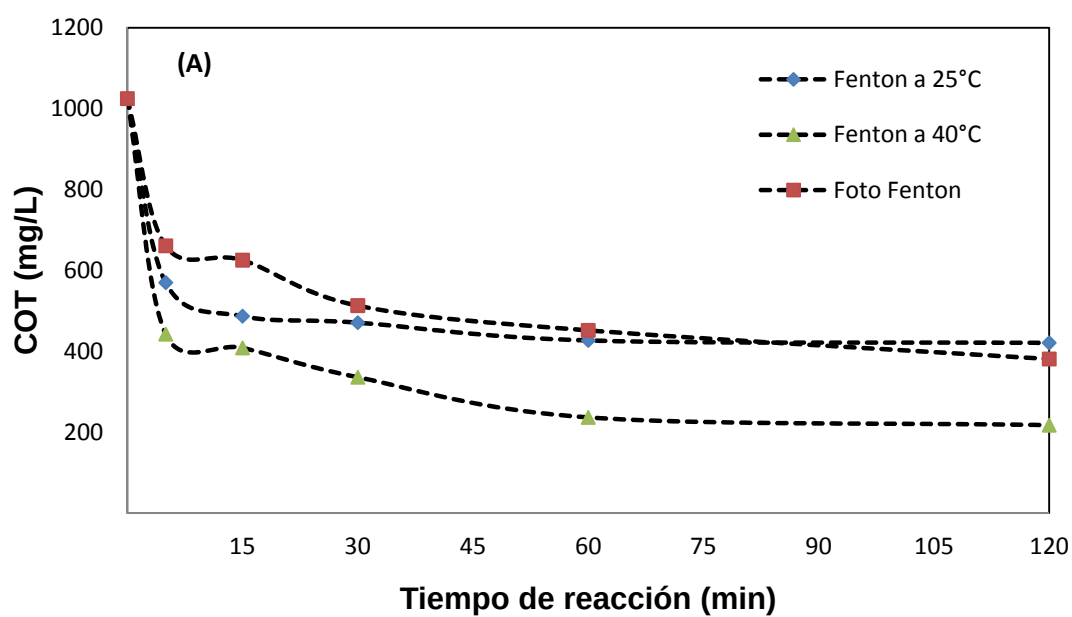


Se procedió a realizar pruebas con radiación UV ($\lambda=275$ nm) a partir del agua clarificada por decantación a pH 3. Las dosis utilizadas fueron de 200 mM de H₂O₂ y 3 mM de Fe(II), las cuales fueron determinadas en el apartado anterior. Se utilizaron lámparas, marca Phillips modelo HB175 con 60 watts de potencia, tal como muestra la Figura 7.25. Este sistema UV irradia luz directamente sobre la muestra, dentro de una cámara completamente cerrada.



Figura 7.25. Aspecto de muestra durante el tratamiento de foto-Fenton aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

En la Figura 7.26 se presenta una comparación de los valores del COT y la DQO obtenidos a 2 horas de reacción al aplicar 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) a 25°C , a 40°C y con radiación UV ($\lambda=254\text{ nm}$).



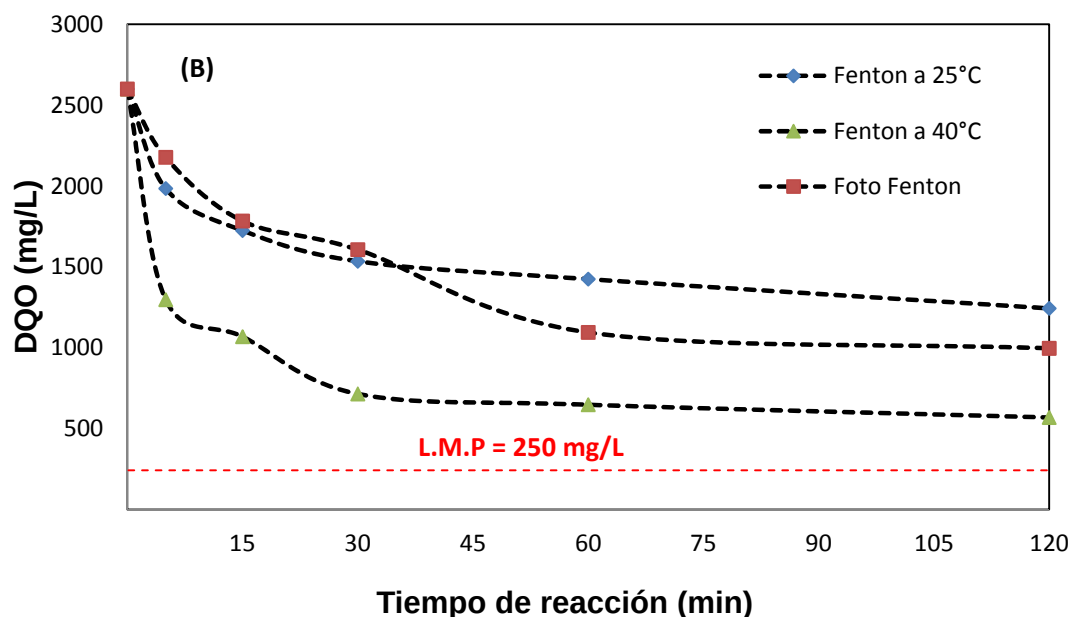


Figura 7.26. Variación del a) COT y la b) DQO luego de 2 horas de las reacciones de Fenton ($T=25^{\circ}\text{C}$ y 40°C) y foto-Fenton ($\lambda=254\text{ nm}$) aplicando $200\text{ mM H}_2\text{O}_2$ y 3 mM Fe(II) ; pH 3.

La remoción de COT llega al 44% en 2 horas de reacción al aplicar radiación UV, mientras que sin utilizar las lámparas UV ésta era de 38% (Figura 7.26a). Esto evidencia que no existe diferencia significativa en la remoción de COT entre Fenton y foto-Fenton aplicando 200 mM de H_2O_2 y 3 mM de Fe(II) , mientras que el adicionar calor hasta 40°C los resultados son indiscutiblemente mejores, como ya se había indicado anteriormente. Por otro lado, la remoción de la DQO llega hasta el 62% en 2 horas, superando en 9 puntos porcentuales el obtenido sin radiación UV (Figura 7.26b). No existe diferencia significativa en la remoción a 1 hora y 2 horas. Es importante destacar que la temperatura llegó a 35°C por el efecto de la radiación, por lo que parte del aumento de la eficiencia de la reacción de foto-Fenton podría deberse a esta variable.

Los resultados muestran que la reducción de carga orgánica no se ve afectada de forma significativa por la radiación UV. Sin embargo, se observó una mayor velocidad de reacción en comparación al proceso de Fenton. A una

concentración de 200 mM de H_2O_2 y 3 mM de Fe(II) , la reacción ocurría de forma violenta a los dos minutos durante el proceso de foto-Fenton mientras que en el proceso de Fenton ocurría a los 15 minutos. En la Figura 7.27 se presenta el proceso por el cual ha pasado el efluente de la industria gráfica.



Figura 7.27. Aspecto de muestras decantadas a pH 3, y posteriormente tratadas con los tratamientos de Fenton y foto-Fenton aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) .

En la Figura anterior se evidencia un cambio de coloración en las muestras, así como la formación de lodos. En conclusión se puede ver que la radiación UV no tiene un efecto significativo en las reacciones de Fenton para el efluente de este tipo de industria y debido al aumento del coste económico y complejidad operativa que supondría queda descartada la irradiación de la muestra en este caso.

Finalmente, se realizó un análisis de cromatografía iónica (Figura 7.28) del efluente de la muestra sin tratar y del agua tratada con el proceso de Fenton, con el fin de conocer si existe aumento o reducción de sustancias iónicas tales como ácidos orgánicos.

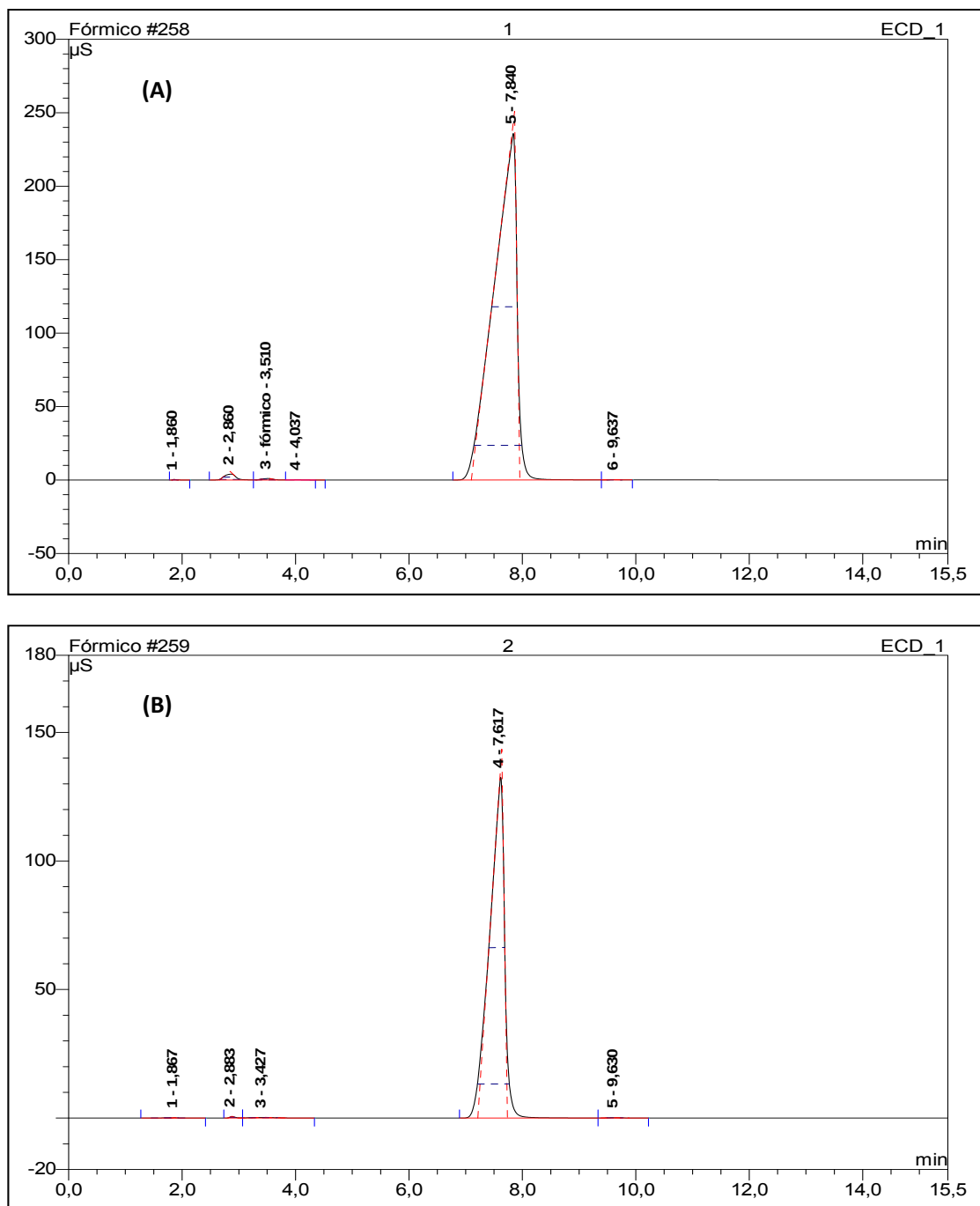


Figura 7.28. Cromatograma de a) la muestra de agua residual sin tratar y b) la muestra de agua luego de 2 horas de reacción aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) . Dilución 1:10.

En el cromatograma mostrado se muestra un pico muy alto entre 7 y 8 min, el cual según se muestra teóricamente corresponde al ion propionato. Este ión está siendo reducido en un 94% con a las 2 horas de reacción aplicando 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) , ya que disminuye la altura del pico de 250 a 132 μS , aproximadamente. Por otro lado, se observa una reducción casi total del ácido fórmico durante el tratamiento de 1 a 0 μS , teniendo entonces un agua tratada con el proceso de Fenton sin presencia de ácido fórmico, o cualquier compuesto con ion formiato.

7.10. Análisis de los lodos generados en las reacciones de Fenton

7.10.1. Determinación del volumen de lodos generados en el proceso de Fenton

Generalmente, los problemas principales del tratamiento de Fenton son la posible generación de aminas aromáticas, los altos costos de los reactivos y la producción de lodos con alto contenido de hierro, que necesitan ser manejados con métodos seguros de disposición [63, 64]. En la Figura 7.29 se observan muestras tratadas por el proceso de Fenton antes y después de su neutralización. Se evidencia la formación de lodos posterior a la neutralización del agua tratada. Fue necesario dejar 1 hora decantando la muestra de agua para eliminar el hierro presente en disolución. El volumen de lodos, entendiendo éstos como sólidos sedimentables, fue determinado utilizando conos de Imhoff, tal como se muestra en la Figura 7.30 y siguiendo el método descrito en la sección experimental.

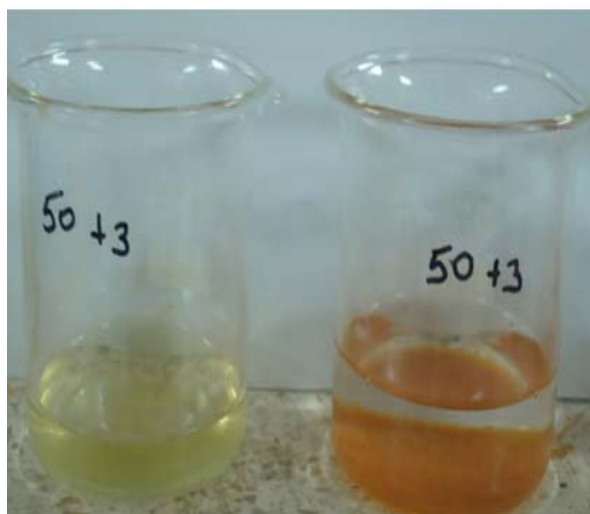


Figura 7.29. Aspecto de muestras tratadas con los reactivos de Fenton antes (izquierda) y después (derecha) de regular el pH a 7 para la precipitación del Fe(II).



Figura 7.30. Medición del volumen de lodos generados luego del tratamiento de Fenton.

Al utilizar una dosis de 6 mM de Fe(II) se producen aproximadamente 160 litros de lodo por cada metro cúbico de agua tratada, el cual será mucho menor cuando el agua contenida se evapore. En la Figura 7.31 se muestra el volumen de lodos generados por cada metro cúbico de agua residual tratada frente a la dosis de hierro utilizada en el tratamiento de Fenton aplicado.

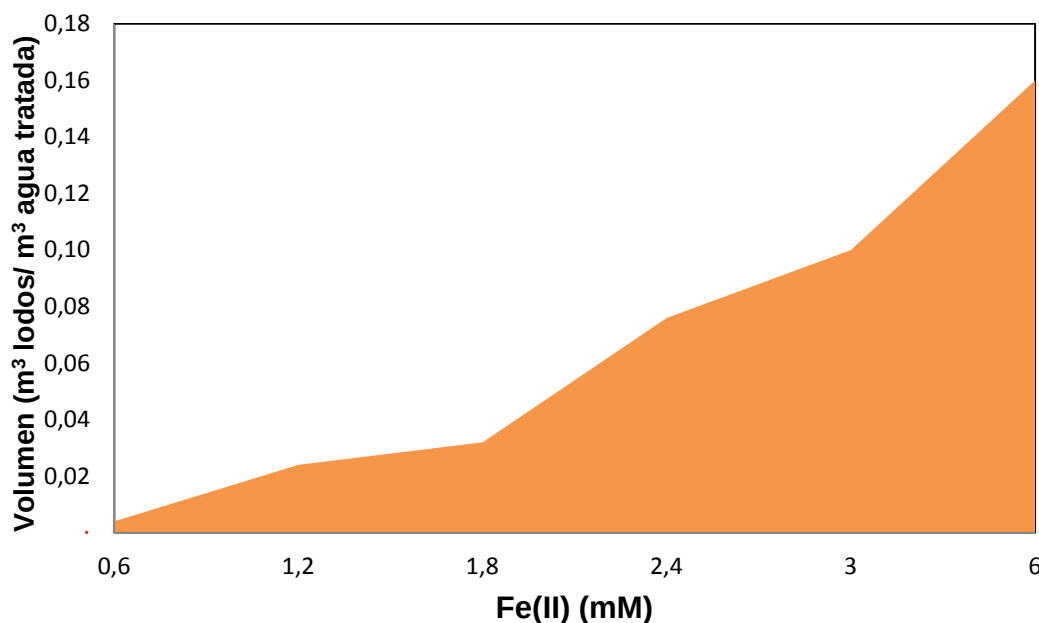


Figura 7.31. Variación del volumen de lodos generados durante el proceso de Fenton aplicando 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3 y 6 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H₂O₂; pH 3, T=25°C.

De acuerdo a la Figura anterior, se manifiesta que el aumento de la concentración Fe(II) afecta de forma directa a la generación de lodos. Lodha *et al.* [65] realizaron un estudio en el que se determinó que mientras el proceso de Fenton es llevado a cabo empleando dosis bajas del ion ferroso, la generación de lodos se vuelve insignificante.

7.10.2. Análisis de corrosión de los lodos

Una vez neutralizadas las muestras de agua proveniente de la industria grafica y después del tratamiento de Fenton (200 mM de H₂O₂ y 3 mM de Fe(II)), se sometieron a distintos análisis para determinar su corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad y si representan un riesgo biológico para el ambiente para su posible disposición final en un relleno sanitario. Se aplicaron las normas ASTM G1 y ASTM G31-72 para preparar, limpiar y evaluar las láminas metálicas empleadas en la prueba de corrosión, y determinar la velocidad de

corrosión por gravimetría [66, 67]. Se colocaron 200 ml de lodos en 3 vasos de plástico de polietilentereftalato (PET) introduciendo una lámina de cobre, zinc y hierro en cada uno de tal manera que el lodo recubra en su totalidad el área de las placas. Los ensayos se realizaron en laboratorio, a temperatura ambiente.

La Tabla 7.8 muestra que la velocidad de corrosión es menor a 0,01 mm/año, por lo cual se establece que los lodos generados por el proceso de decantación a pH 3, una vez neutralizados no son corrosivos al zinc, cobre y hierro.

Tabla 7.8. Datos del análisis de la velocidad de corrosión del cobre, zinc y hierro provocada por lodos generados en reacciones de Fenton.

	Cobre	Zinc	Hierro
Masa Inicial	29,3248	12,8506	10,7002
Masa Final	29,3079	12,8296	10,6875
Superficie de la placa (cm²)	23,22	65,12	47,52
Densidad del metal (g/cm³)	8960	7140	7870
Volumen (cm³)	140	200	200
Tiempo (h)	72	72	72
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.001	0.005	0.004

En la Figura 7.32 se muestran las láminas de cobre, zinc y hierro empleadas en la prueba de corrosión en las cuales no se observa un daño importante en su superficie.



Figura 7.32. Aspecto de las láminas empleadas en la prueba de corrosividad: a) cobre, b) zinc, y c) hierro; antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo con lodos generados en las reacciones de Fenton.

7.10.3. Reactividad de los lodos

Se realizaron pruebas con el lodo generado por decantación y el lodo generado en las reacciones de Fenton. Se tomó un 1 gramo de cada muestra y se

lo colocó en dos vidrios reloj por separado. Se añadió 1 ml de NaOH 1M y 1 ml de H_2SO_4 1M, tal como se muestra en las Figuras 7.33.

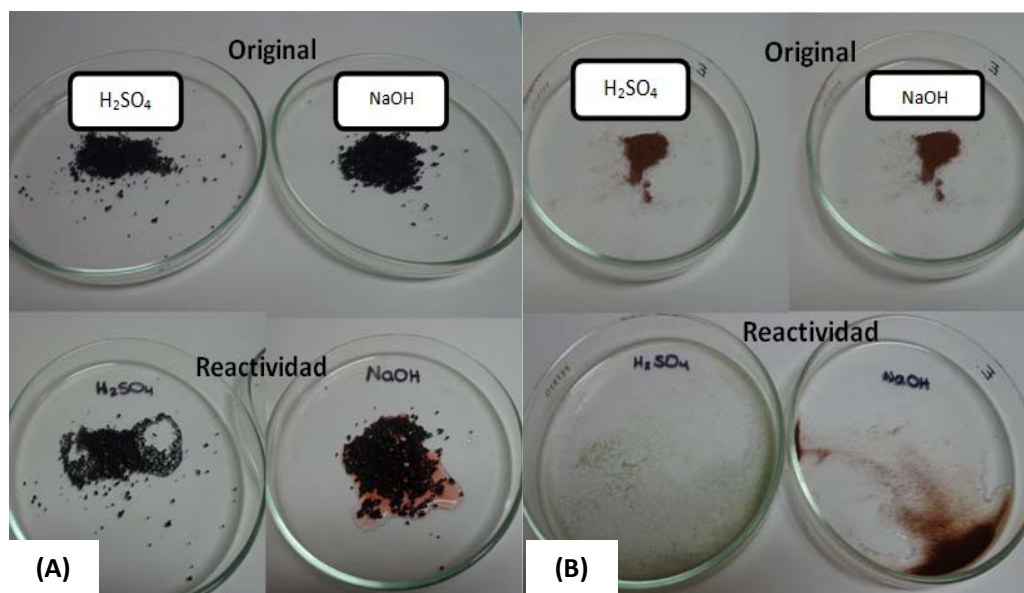


Figura 7.33. a) Lodos generados por decantación y b) lodos generados por las reacciones de Fenton, antes y después de ser sometido a la prueba de reactividad con NaOH y H_2SO_4 .

No se observó burbujeo cuando el lodo generado por la decantación entró en contacto con el ácido, sin embargo al estar en contacto con la base el líquido tomó un color fucsia, mientras que los lodos se volvieron de color negro. Los lodos generados por las reacciones de Fenton no presentaron burbujeo al contacto con la base, sin embargo al contacto con el ácido si se presentaron un leve burbujeo. No se observa desprendimiento de vapores, ni humos.

7.10.3.1. Análisis de metales pesados

Por otro lado se realizó la medición de Fe, Al y Cu por absorción atómica a los lodos generados en el proceso de Fenton en varias condiciones, y para el efluente. Para lo cual se tomó 100 ml de muestra homogénea la cual fue filtrada al vacío. Dicho filtro fue secado a 105°C , y luego pesado para determinar la cantidad

de lodos. Posteriormente el filtro se diluyó en 1 ml de HCl y 1 ml de HNO₃ y llevado a 10 ml con agua destilada. La solución fue llevada a baño maría a 100°C durante 2 horas. De esta forma los metales presentes en los lodos podían ser diluidos en el medio ácido. Los resultados se muestran en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9. Concentración de los iones Fe, Al y Cu en los lodos luego de aplicar diferentes tratamientos.

	Fe (mM)	Al (mM)	Cu (mM)
Lodos del efluente de la industria gráfica	0,02	0,00	0,07
200 mM H ₂ O ₂	0,20	0,51	0,06
200 mM H ₂ O ₂ + 3 mM Fe(II)	2,19	0,05	0,04
200 mM H ₂ O ₂ + 6 mM Fe(II)	5,01	0,11	0,04
200 mM H ₂ O ₂ + 3 mM Fe(II) + UV	2,72	0,11	0,05

Se observa que los lodos generados por decantación, prácticamente no contienen Fe, Al y Cu, dado que su concentración está en menos de 0.07 mM. Por otro lado, para el proceso foto-Fenton la concentración de Fe en los lodos es de 2,72 mM al utilizar 3 mM de Fe(II). En este último caso, se deduce que la cantidad de FeSO₄ remanente en el agua es de 0.81 mM (136,71 mg/L), por lo que realizando un balance de materia elemental se determina que la cantidad de hierro total en el agua es de 15,62 mg/L. Este parámetro, por lo tanto, si cumple con las leyes de vertido de aguas residuales al alcantarillado en el Ecuador que se ubica en 25 mg/L. Además se observa que, como era esperable la radiación UV no afecta prácticamente en nada a la composición de los lodos en comparación al proceso de Fenton.

7.10.4. Análisis de toxicidad

En la Figura 7.34 se muestran los resultados del EC50 para los lodos generados por el proceso Fenton.

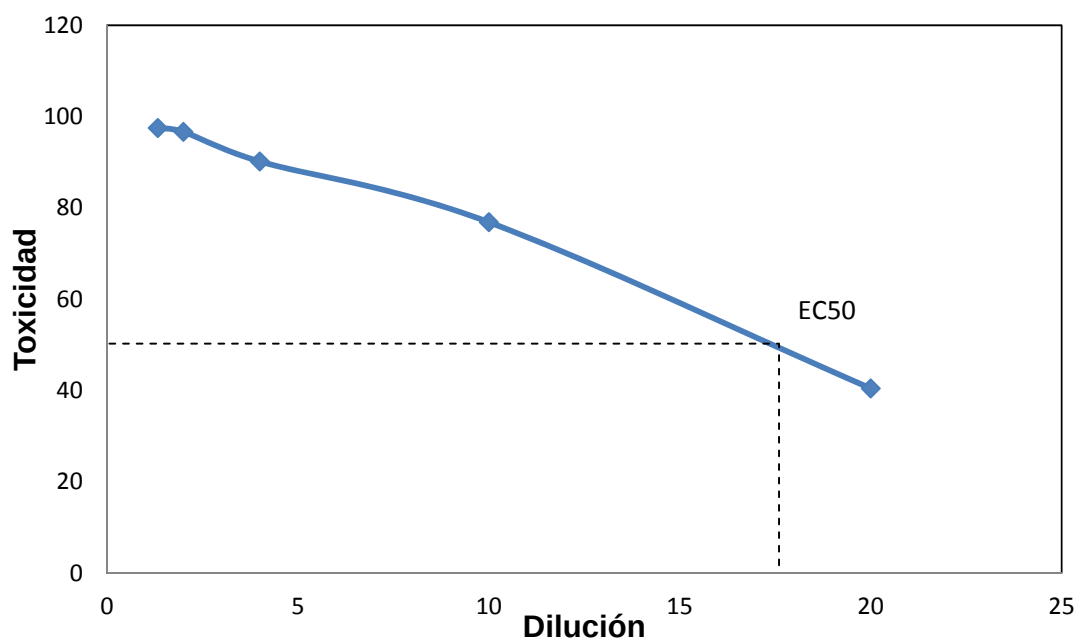


Figura 7.34. EC50 de los lodos generados por el proceso Fenton.

Los resultados muestran que lodos generados por el proceso Fenton muestran ser tóxicos, sin embargo son no inflamables ni explosivos.

Finalmente, se efectuó un análisis FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) a los lodos del efluente tratado y sin tratar. En el espectro del lodo decantado después de la regulación del pH además de las bandas del agua a 1640 y 3500 cm^{-1} , se observan bandas a 1400 y 1200 cm^{-1} . En cambio en el espectro obtenido en la muestra tratada por Fenton no se observa la banda a 1200 cm^{-1} y sí una centrada a 1300 cm^{-1} . Estos resultados ponen de nuevo de manifiesto la diferencia de los lodos obtenidos.

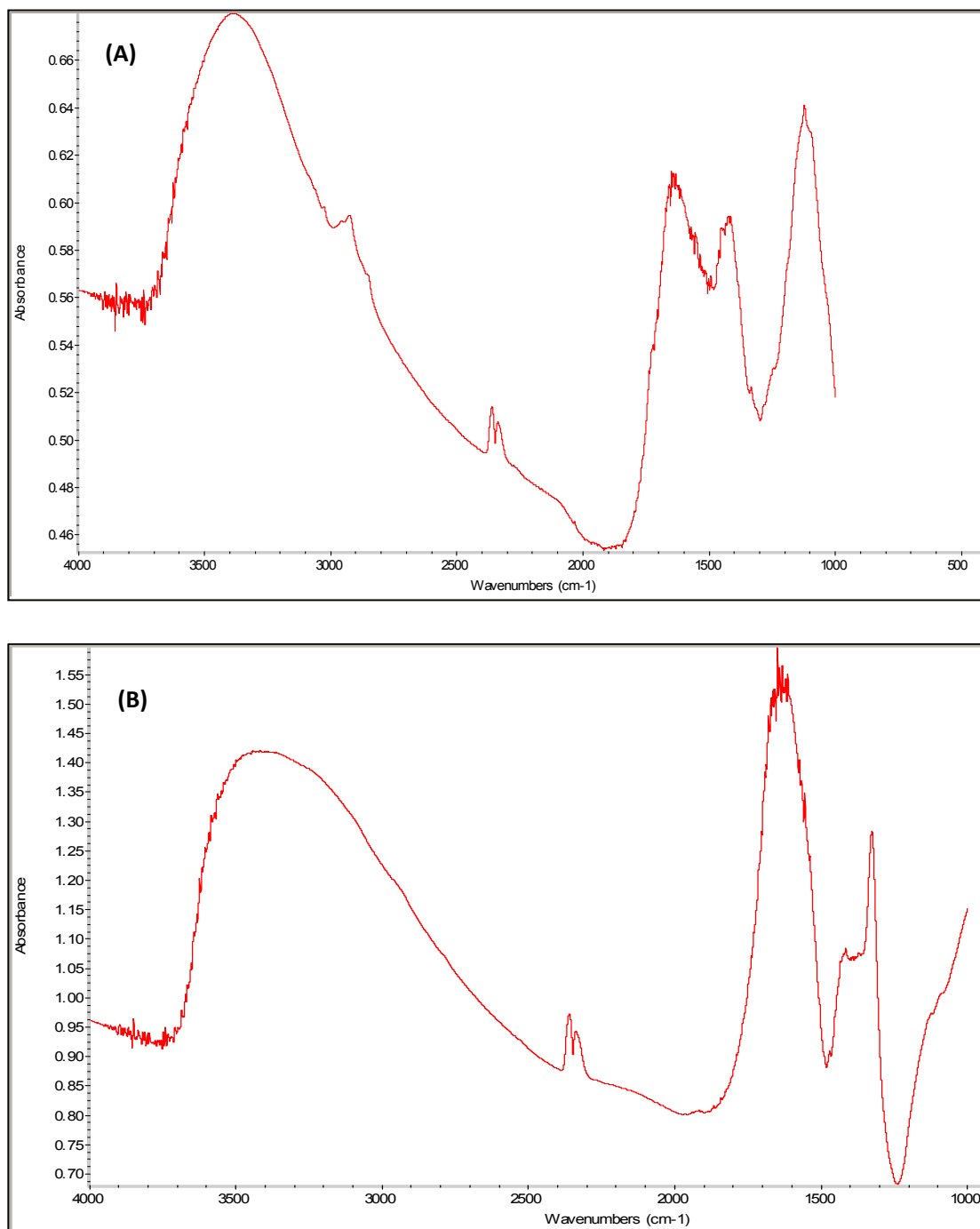


Figura 7.35. Espectro FTIR de a) los lodos generados al sedimentar una muestra decantada a pH 3, y b) los lodos generados en el proceso de Fenton.

7.11. Tratamiento del efluente de la industria gráfica con filtros, biofiltros, y TAOs

7.11.1. Aplicación de filtros y biofiltros

El tratamiento con filtros y biofiltros es uno de los más importantes procesos de separación que se emplean en la actualidad para la reducción de contaminantes orgánicos del aire, el agua natural y el agua residual [68]. La palmera (*Phonenix canariensis*), la balsa blanca (*Ochroma pyramidale*), la arena y la zeolita poseen características adsorbentes y absorbentes de sustancias complejas como los compuestos recalcitrantes presentes en el agua de la industria gráfica y por lo tanto pueden ser empleados como medios filtrantes. Inclusive esta propiedad de adsorción de los tipos de madera mencionados, puede permitir que las bacterias actúen de mejor forma degradando los compuestos adsorbidos. Conociendo de antemano su bajo costo, se realizó un estudio a escala de laboratorio empleando botellas de plástico PET transparentes de 250 ml, las cuales fueron llenadas de estos diferentes materiales, colocando papel filtro en su base para evitar escurrimiento del material por la zona inferior.

Para estudiar el efecto de aplicar biofiltros como tratamiento en las aguas residuales de la industria gráfica se emplearán primero biofiltros de picado de palmera y arena. Los biofiltros fueron creados a partir de filtros sometidos a un acondicionamiento para crear colonias de bacterias en el lecho filtrante. Para ello, se hizo pasar primero agua del grifo para lavar los filtros y luego agua residual doméstica proveniente de la laguna de oxidación de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria durante 3 días. En el caso específico del picado de palmera, éste fue lavado por dos días para eliminar en lo posible el color y los residuos orgánicos, como la lignina, propios de este tipo de material vegetal.

Posteriormente, a una velocidad aproximada de 0,5 l/h se hicieron pasar 100 ml de muestra de agua residual original no tratada usando un embudo de decantación por filtros y biofiltros de arena y picado de palmera con una carga

hidráulica de 0,18 m/h y carga orgánica de 180 kg de DQO/m³.dia Este procedimiento se realizó dos veces ya que en la primera ocasión, el material filtrante poseía aún agua residual doméstica del lavado previo. Se realizaron análisis de COT y toxicidad a las muestras filtradas (Tabla 7.10).

Tabla 7.10. Resultados obtenidos con una muestra filtrada por los filtros y biofiltros.

Tipo de Filtro	COT (mg/L)		Toxicidad (%)	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
Inicial	1025		99,79	
*Picado 1 sin bacterias (I)	1186	595	-	-
Picado 1 sin bacterias (II)	1186	664	91,82	17,77
Picado 1 con bacterias (I)	404	347	-	-
Picado 1 con bacterias (II)	384	434	NT	NT
Arena sin bacteria (I)	167	495	-	-
Arena sin bacteria (II)	344		99,65	73,53
Arena con bacteria (I)	182	319	-	-
Arena con bacteria (II)	440		86,67	66,34

*El triturado de palmera canaria reutilizado se denomina como "Picado1".

Es importante destacar que el picado con bacterias permite detoxificar el efluente en ambas pruebas, mientras que el picado sin bacterias no lo hace, lo cual indica que las bacterias podrían estar degradando los compuestos responsables de la toxicidad, y que el picado por sí solo no puede eliminarlo. Por tanto, se puede deducir el picado es capaz de eliminar o al menos reducir la toxicidad por medio de la combinación de degradación microbiana y adsorción. Por otro lado, la arena lo único que hace es reducir la carga de materia orgánica pero no detoxifica dado que al ser un medio mineral permite la acción de degradación por medio de las bacterias, pero no existe adsorción. Esta acción es necesaria para que las bacterias tengan un mayor tiempo de contacto con el contaminante.

Se realizaron pruebas con el efluente de la industria gráfica nuevamente; pasándolo por filtros de zeolita, se midió el COT y toxicidad luego del filtrado. Los resultados se comparan con los obtenidos anteriormente con arena, la cual se usó como control dada su alta capacidad filtrante, y se muestran en la Tabla 7.11 junto con observaciones en cuanto a color y olor.

Tabla 7.11. Efecto del tipo de filtro en la remoción de materia orgánica y toxicidad.

Tipo de Filtro	COT (mg/L)	Toxicidad (%)	Color	Olor
Arena	344	73,53	NA	NA
Arena + Bacteria	440	66,34	NA	NA
Picado 1	664	17,77	Marrón Oscuro	Picado
Picado 1 + Bacteria	434	NT	Marrón Oscuro	Picado
Zeolita	276	NT	NA	NA

NT = No Tóxico.

Los filtros de arena y zeolita y el biofiltro de arena tienen una ventaja sobre los biofiltros de picado en cuanto al color que cede al efluente, ya que al emplear el picado, la muestra toma el color del lecho del biofiltro, un color café verdoso, tal como se muestra en la Figura 7.36, mientras que por el filtro de zeolita y de arena (con bacterias y sin bacterias) la muestra sale totalmente transparente, siendo el color inicial negro intenso (Figura 7.37). Otra ventaja del filtro de arena es que sin tener bacterias puede llegar a remover los sólidos en suspensión e incluso capaz de retener materia orgánica en disolución disminuyendo el COT en un 66%, mientras que el filtro de arena con bacterias remueve el 57% de la materia orgánica. Esto indica que las bacterias en este tipo de filtro están causando un aumento del carbono orgánico, y puede deberse a que existen bacterias muertas que están siendo arrastradas por el efluente y contribuyen al COT final.



Figura 7.36. Filtro de picado con bacterias (izquierda) y sin bacterias (derecha).



Figura 7.37. Muestra luego de ser filtrada por zeolita. Obsérvese la transparencia de la muestra.

Por otro lado, entre las desventajas que presentan los filtros con arenas, está la formación de lodos en la primera capa de filtros tal y como se muestra en las Figuras 7.38 y 7.39. El efluente de gráfica al tener una elevada cantidad de sólidos suspendidos, dicho material se queda almacenado en la primera parte del

filtro, lo cual puede resultar una desventaja a nivel industrial, pues debe renovarse el lecho filtrante cuando éste muestre saturación con el material retenido.



Figura 7.38. Lodos del efluente en la superficie del filtro de arena con bacterias



Figura 7.39. Colonia de bacterias visibles en el filtro de picado.

7.11.2. Efecto del lavado del picado de palmera

Se hizo pasar nuevamente una muestra de agua residual de la industria gráfica a través de los filtros de picado de palmera, previamente lavado y sin lavar. Se identificaron diferencias entre ambos filtros, ya que el picado lavado empezó a

filtrar enseguida, mientras que el picado sin lavar provocó que se tapone el filtro, lo cual fue solucionado al cabo de un día al retirarle el papel filtro de la tapa. Se observó que el picado requiere ser lavado con agua antes de utilizarlo para lo cual es necesario determinar la cantidad de agua necesaria para que el picado esté listo para ser utilizado.

La Tabla 7.12 muestra los resultados obtenidos al hacer pasar nuevamente una muestra de agua residual original de la industria gráfica a través del biofiltro picado utilizado en las pruebas anteriores.

Tabla 7.12. Comparación de los tratamientos aplicados al efluente de la industria gráfica.

Tratamiento	COT (mg/L)	Toxicidad (%)
Inicial	1025	90,49
Agua de lavado P. usado	1293	4,64
P. usado lavado	921	98,11
P. usado lavado húmedo	1800	64,51
P. nuevo lavado	427	0
P. nuevo sin lavar	2005	91,13

P. = Picado de la palmera canaria.

Al hacer pasar agua potable a través de los filtros, ésta sale con una alta concentración de COT de hasta 1203 ppm (superior a la carga que existe inicialmente en el agua residual original). Esto demuestra que el contenido de materia orgánica se ha almacenado en el filtro, saturándolo e impidiendo que tenga la misma eficiencia que un filtro de picado nuevo. El picado usado no permite eliminar la toxicidad, ni reducir más la materia orgánica, y posiblemente es debido a que la superficie de adsorción se encuentra saturada de materia orgánica. Por otro lado se ve el efecto que tiene el lavar el picado con agua antes de ser utilizado. Una parte del picado nuevo se lavó aproximadamente durante 1 día con agua del grifo con un caudal aproximado de 8 ml/min, lo cual da un total de 11.5 litros de agua del grifo. De esta forma se elimina en gran parte la lignina propia del picado de palmera. El hecho de que el picado nuevo sin lavar sea

incapaz de eliminar la toxicidad podría indicar que el lavado es necesario para reducir la toxicidad, pues los compuestos tóxicos pueden estar ocupando los mismos puntos de adsorción que la lignina abandona en la estructura interna del material del filtro.

7.11.3. Combinación de biofiltros y el proceso de Fenton

Se ha demostrado que el tratamiento de Fenton y los biofiltros ofrecen por separado excelentes resultados de remoción de materia orgánica del agua residual de la industria gráfica estudiada. Debido al alto coste de los reactivos empleados en el tratamiento de Fenton, y las limitaciones que los biofiltros poseen en cuanto a su capacidad filtrante con respecto al tiempo, se estudiará el potencial de la combinación de ambas técnicas para obtener un método eficiente y económico para el tratamiento del efluente de la industria gráfica [69, 70].

Como primer paso se procede a comparar los parámetros de COT y toxicidad del agua tratada con filtros y el tratamiento de Fenton, se realizó una nueva prueba pasando 200 ml de agua residual de la industria gráfica por filtro de picado reciclado sin bacterias al pH natural y 100 ml se tomaron para tratarlo con el proceso de Fenton a pH 3, 200 mM H_2O_2 y 3 mM Fe(II) a 70°C, cuyos resultados se muestran en la Tabla 7.13.

Tabla 7.13. Comparación de los tratamientos aplicados al efluente de la industria gráfica.

Tratamiento	COT (mg/L)	Toxicidad (%)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ /DQO
Efluente original	1025	90,49	5102	886	0,17
Picado sin bacterias	427	0	--	--	--
Fenton: 200 mM H_2O_2 + 3 mM Fe(II)	332	0	1836	746	0,4

El biofiltro de picado de palmera previamente lavado permite eliminar la toxicidad por completo, mientras que la aplicación del tratamiento de Fenton

posterior logra incrementar la biodegradabilidad del efluente de 0,17 a 0,4, al descomponer las cadenas de carbono complejas a estructuras más simples y reducir el COT en 68% y la DQO en 64%. Esta combinación de filtro + Fenton no reduce los niveles de DQO y DBO a los límites permisibles por la ley ecuatoriana, por lo que convendría tal vez aplicar un tratamiento biológico posterior [71]. Vale mencionar que luego del tratamiento de Fenton no se detecta peróxido residual, por lo cual no es necesario añadir catalasa.

Por otro lado es necesario un tratamiento previo al de Fenton para eliminar los sólidos en suspensión que demuestran interferir en el proceso. Para esto cual se realizaron pruebas a escala de laboratorio, para la sedimentación de dichos sólidos al regular el pH a 3. Habiendo comprobado que las remociones obtenidas con filtros sin bacterias son insuficientes a las deseadas por la ley, se analizará ahora el resultado producido al combinar biofiltros con el tratamiento de Fenton siguiendo el esquema presentado en la Figura 7.40.

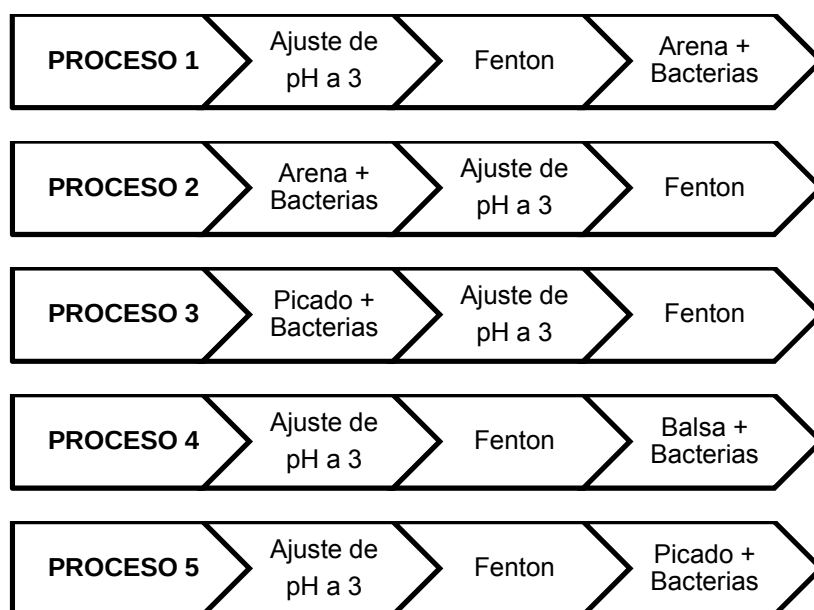


Figura 7.40. Esquema de los procesos de Fenton y biológico combinados para el tratamiento del agua residual de la industria grafica.

Los resultados obtenidos al aplicar los procesos 1 y 2 indicados en la Figura 7.41 se muestran en las Tablas 7.14 y 7.15. Vale recalcar que en la regulación de pH no se esperó un tiempo para la decantación si no que se aplicó filtración al vacío para eliminar los sólidos suspendidos.

Tabla 7.14. Resultados de COT y toxicidad al aplicar el proceso 1 (Fenton + biofiltro de arena).

Tratamiento	COT (mg/L)	Toxicidad (%)
Efluente original	1025	99,58
pH 3	680	98,33
Fenton: 200 mM H ₂ O ₂ + 3 mM Fe(II)	421	29,73%
Arena + Bacterias	46	NT

Tabla 7.15. Resultados de COT y toxicidad al aplicar el proceso 2 (biofiltro de arena + Fenton).

Tratamiento	COT (mg/L)	Toxicidad (%)
Efluente original	1025	99,58
Arena + Bacterias	229	86,67
Fenton: 100 mM H ₂ O ₂ + 1,5 mM Fe(II)	65	NT

En el proceso 1, el biofiltro de arena permite reducir a 46 ppm el COT del efluente dado que el filtro tiene partículas muy finas, y su superficie de contacto es mucho mayor que el del picado. Sin embargo, no es viable filtrar con arena, dado a la alta carga de sólidos suspendidos presentes en el efluente, ya que el filtro se saturaría de inmediato y se tendría que cambiar de material cada vez que se utilice. Por otro lado, en el proceso 2 se observa que el tratamiento de Fenton permite complementar el método con biofiltros ahorrando de esta forma la mitad de reactivos de Fenton; sin embargo sigue siendo una manera no viable de tratar el agua dado que de igual manera como ocurrió en el proceso 1, la arena se saturó con los primeros 50 ml de muestra. En la Tabla 7.16 se observan los resultados de COT y toxicidad obtenidos luego de aplicar el proceso 3.

Tabla 7.16. Resultados de COT y toxicidad al aplicar el proceso 3 (biofiltro de palmera + Fenton).

Tratamiento	COT (mg/L)	Toxicidad (%)
Efluente original	1025	99,58
Picado de palmera + Bacterias	392	NT
Fenton: 100 mM H ₂ O ₂ + 1,5 mM Fe(II)	139	NT

Finalmente, el uso de los reactivos de Fenton luego del tratamiento con picado permitió ya no detoxificar puesto que esto lo hace el picado por sí solo, fue únicamente retirar el material recalcitrante que con los biofiltros no fue posible. Se recomienda un proceso que contenga una etapa de decantación previa a la filtración por picado, con el fin de aumentar la vida útil del filtro de picado, para lo cual es necesario regular el pH a 3, decantar y volver a regular el pH a 7 del liquido clarificado. Este es pasado por el picado, disminuyendo de esta forma el pH a 5, y ahorrando ácido al tener que regular el pH a 3 nuevamente para el proceso de Fenton, tal como se muestra en la Figura 7.41.



Figura 7.41. Esquema del proceso 3 modificado.

Los resultados obtenidos (Tabla 7.17) muestran que el picado no fue capaz de detoxificar esta vez al efluente, lo cual contradice los resultados obtenidos anteriormente, y lleva a la necesidad de armar un filtro tamaño piloto, para corroborar los resultados obtenidos.

Tabla 7.17. Resultados de COT y DQO luego de aplicar el proceso 3 modificado (biofiltro de palmera + Fenton).

Tratamiento	COT (mg/L)	DQO (mg/L)
Cruda	1025	5100
Regulación del pH a 3	609	939
Picado de palmera + bacterias	310	--
Fenton: 100 mM H ₂ O ₂ + 1,5 mM Fe(II)	129	392

Vale destacar que al cabo de una semana de haber utilizado un biofiltro de palmera, se observó el crecimiento de plantas dentro de este (Figura 7.42) mostrando así que la retención de los compuestos tóxicos no afecta al desarrollo de vida vegetal, o quizá que dichos compuestos tóxicos están siendo degradados por las bacterias de manera tal que se permite el crecimiento vegetal.



Figura 7.42. Biofiltro de picado de palmera luego de ser utilizado con agua residual.

Los procesos 4 y 5 se ejecutaron en columnas de acrílico de 35 cm de alto y 5 cm de diámetro (Figura 7.43) que fueron acondicionadas durante 5 días con agua residual doméstica de una laguna de oxidación ubicada en el campus Prosperina de la Escuela Superior Politécnica del Litoral en Guayaquil, Ecuador. Las condiciones de operación de las columnas de balsa y de picado de palmera se muestran en la Tabla 7.18.



Figura 7.43. Biofiltros de balsa blanca (izquierda) y picado de palmera (derecha).

El agua residual doméstica utilizada para lavar los filtros tiene un color amarillo claro inicialmente. Una vez pasados por los filtros de balsa y palmera, el color se mantiene, pero los parámetros como el DQO, COT, DBO_5 disminuyen luego del filtrado. Una vez pasada el agua tratada con los reactivos de Fenton por los biofiltros se tomaron 5 muestras, dado que las primeras pasadas se encuentran diluidas por el agua de lavado. Las muestras filtradas se muestran en la Fotografía 7.21, donde se observa que el biofiltro de palmera de un color amarillo claro al agua, mientras que la balsa no le da coloración.

Tabla 7.18. Condiciones de operación de los biofiltros de balsa y palmera.

	Unidades	Valor
Caudal de salida	l/h	0,6
Volumen del lecho	l	0,69
Tiempo de retención hidráulico	h	1,15
Carga hidráulica	$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,30
Carga orgánica volumétrica	$\text{kg DQO}/\text{m}^3 \cdot \text{día}$	106.4

Por estas columnas se hizo pasar el efluente de la industria gráfica tratado con el proceso de Fenton con 100 mM H₂O₂ y 1,5 mM Fe(II), dosis que fueron seleccionadas en búsqueda de reducir costes principalmente por uso de peróxido de hidrógeno. Una vez pasada el agua tratada con los reactivos de Fenton por los biofiltros se tomaron 5 muestras, dado que las primeras pasadas se encuentran diluidas por el agua de lavado. Los resultados se muestran en la Tabla 7.19. Es importante mencionar, que el biofiltro de palmera cede un color amarillo claro al agua, mientras que la balsa no le da coloración.

Tabla 7.19. Análisis de COT, DBO₅, DQO, índice de biodegradabilidad y estado de oxidación promedio luego de aplicar los procesos 4 y 5.

Tratamiento	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ /DQO	AOS
Efluente Original	1025	5100	886	0,17	-3,46
Efluente decantado a pH 3	680	2600	385,5	0,15	-1,74
Fenton: 100 mM H ₂ O ₂ +1,5 mM Fe(II)	217,4	546	139	0,25	0,23
Fenton + balsa con bacterias	82,31	145,5	32	0.22	1,35
Fenton + picado con bacterias	113,9	324,5	42	0.13	-0,27

Se puede evidenciar además, que al utilizar el biofiltro de palmera el grado oxidación final (AOS) es mayor en 1,59 unidades al del agua filtrada por balsa. Esto puede darse debido a que la palmera por naturaleza elimina materia orgánica aun después de haber sido lavada. Por otro lado, la balsa no presenta este inconveniente dado que el valor tanto de la DQO como del COT están por debajo de 150 ppm, permitiendo de esta forma cumplir sobradamente con los límites de descarga permitidos en Ecuador (DQO: 250 mg/L, DBO₅: 100 mg/L). La balsa en general fue capaz de adsorber los compuestos orgánicos recalcitrantes que no fueron degradados en las reacciones de Fenton, pero que aumentaron su índice de biodegradabilidad por este tratamiento. Una vez adsorbidos los componentes, las bacterias presentes en el filtro podrían degradar dichos compuestos, disminuyendo de esta forma la carga de materia orgánica en el agua tratada.

En las Figuras 7.44 y 7.45 se presentan los resultados obtenidos al aplicar el tratamiento de Fenton seguido del tratamiento biológico con balsa y palmera señalando los límites máximos permitidos (L.M.P.) por la ley ecuatoriana.

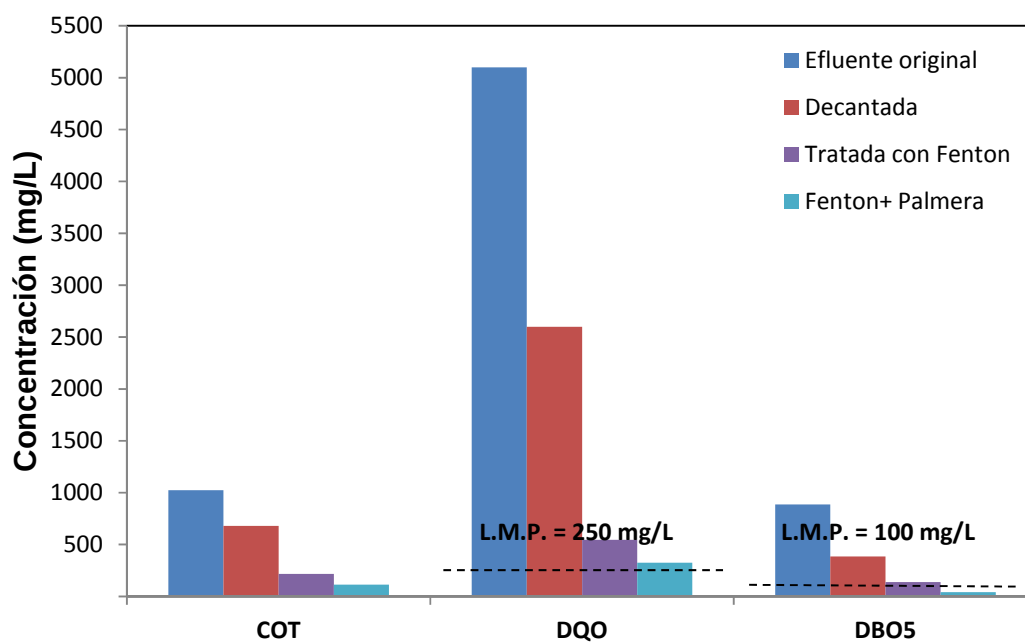


Figura 7.44. Variación del COT, la DQO y la DBO₅ luego de aplicar el tratamiento de Fenton con 100 mM H₂O₂ y 1.5 mM Fe(II) y el tratamiento con biofiltro de palmera; T=25°C.

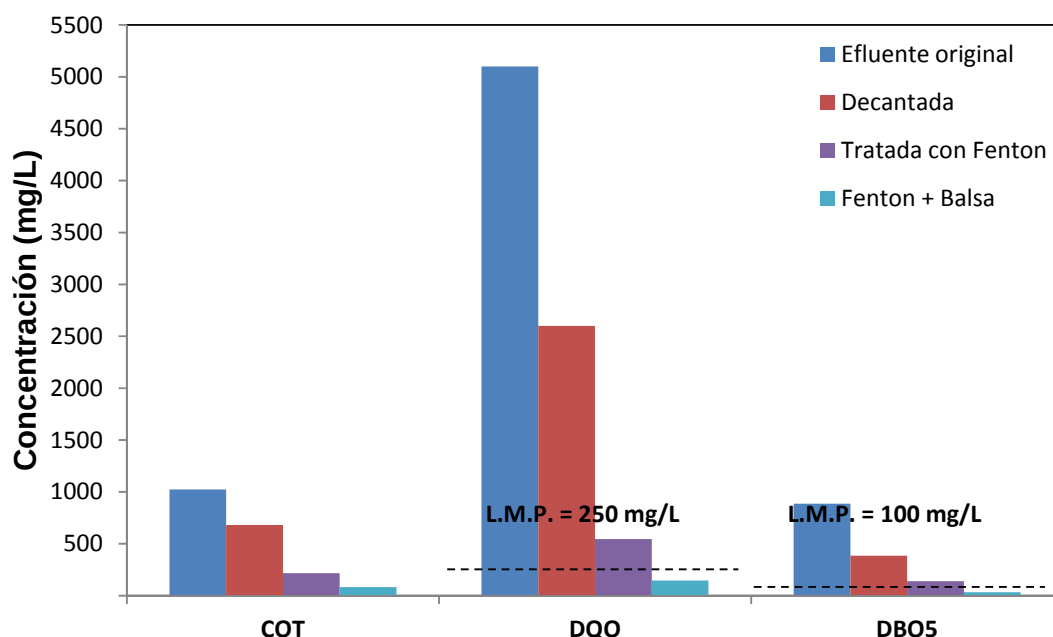


Figura 7.45. Variación del COT, la DQO y la DBO₅ luego de aplicar el tratamiento de Fenton con 100 mM H₂O₂ y 1.5 mM Fe(II) y el tratamiento con biofiltro de balsa; T=25°C.

Se evidencia como al emplear los reactivos de Fenton y el biofiltro de balsa blanca se logra reducir la DQO y el COT en 97.1% y 91.9%, respectivamente, al utilizar una serie de pasos complementarios. La decantación a pH 3 logra por su parte reducir la cantidad de sólidos suspendidos en un 96%, y remover la DQO y el COT en 49% y 34%, respectivamente. El proceso de Fenton permite eliminar la toxicidad del efluente en un 99% e incrementar la biodegradabilidad de 0.15 a 0.25. Además incrementa la remoción de la DQO y el COT en 40 y 45 puntos porcentuales. Finalmente, el biofiltro de balsa permite eliminar una parte de los compuestos recalcitrantes en la muestra tratada por el proceso de Fenton, removiendo el COT y la DQO, 13 y 8 puntos porcentuales más.

Considerando que el coste del peróxido de hidrógeno resulta mucho mayor al del sulfato de hierro debido a la cantidad molar utilizada, se realiza una última prueba con el fin de verificar si reduciendo a la mitad la dosis de peróxido de hidrógeno en el tratamiento de Fenton combinado con biofiltro biológico de balsa

se logran obtener remociones de materia orgánica similares a las obtenidas con 100 mM H₂O₂ y 1,5 mM Fe(II). En la Tabla 7.20, se muestran los resultados de COT y DQO obtenidos tras dosificar 50 mM H₂O₂ y 3 mM Fe(II) seguido de biofiltro de balsa.

Tabla 7.20. Resultados de COT, DBO₅, DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 50 mM H₂O₂ y 3 mM Fe(II) y posterior tratamiento con biofiltro de balsa.

	COT (mg/L)	DQO (mg/L)
Original	840,1	1730
Decantada a pH 3	754,7	1536
Fenton: 50 mM H ₂ O ₂ y 3 mM Fe(II).	591,8	1277
Fenton + Biofiltro de balsa	581,9	979,3

Como se puede observar el COT se reduce a 581,9 mg/L (23%) luego de haber pasado el efluente tratado con reactivos de Fenton por el biofiltro de balsa. Es importante remarcar que el COT solo se reduce un 22% con la aplicación del proceso de Fenton, hecho que desfavorece la eficiencia que pueda lograrse con el biofiltro de balsa pues ingresa mayor cantidad de carga orgánica. En cuanto a la DQO se observa de igual forma que los niveles no se acercan en nada a los límites máximos permisibles deseados. Por esta razón, se descarta el empleo de dosis de 50 mM H₂O₂ y 3 mM Fe(II) junto con biofiltro de balsa.

7.12. Propuesta del sistema de tratamiento

Uno de los objetivos de este estudio era encontrar un método eficiente, sencillo y económico de tratamiento de aguas residuales industriales, tóxicas y de alta carga orgánica que pudiera ser aplicado en pequeñas industrias gráficas del Ecuador. El método propuesto es la combinación del tratamiento de Fenton con biofiltro de balsa, el cual cumple satisfactoriamente el objetivo de detoxificación completa del efluente, además de reducir los niveles de DQO y DBO₅ por debajo

de la normativa nacional. Sin embargo, resta demostrar que es un método económico, para lo cual se realiza el estudio de evaluación de costes.

La industria gráfica cuyas aguas residuales fueron seleccionadas para el presente trabajo está localizada en la ciudad de Machala, Provincia de El Oro, Ecuador. Esta empresa labora en jornadas de 8 horas por día y en turnos rotativos en 24 horas. En una jornada de 8 horas generalmente descarga 18 m^3 y en 24 horas aproximadamente 43.2 m^3 de aguas residuales. Uno de los grandes problemas que enfrentan a diario esta industria es la descarga de grandes volúmenes de aguas residuales con un alto potencial contaminante. La descarga periódica de este tipo de aguas residuales conlleva no sólo producir impactos sobre componentes ambientales tales como agua y suelo, factores a los cuales la descarga de contaminantes afectaría directamente, a su vez también se originan inconvenientes de tipo legal que afectan a la industria, a sus actividades y su equipo de trabajo.

Como se ha mencionado, los procesos avanzados de oxidación prometen ser una alternativa acertada en la rápida remoción de materia contaminante en aguas residuales, por tal razón se ha realizado un estudio intensivo acerca del proceso de Fenton y de foto-Fenton tomando en cuenta las variantes que pudieran afectar a los procesos. El tratamiento con los reactivos de Fenton depende de las condiciones iniciales de funcionamiento, tales como concentración de H_2O_2 y Fe(II) , pH, temperatura y costes de operación. La selección adecuada de reactivos de Fenton se desprende de los resultados de remoción de índices de contaminación tales como DQO, DBO_5 , COT y porcentaje de toxicidad. Al igual que se contempla la optimización del proceso empleado, se debe optar por la mejor representación en cuanto a costes de funcionamiento porque a partir de esta información obtenida a escala de laboratorio, y a escala piloto en caso de los filtros se podrá hallar su aplicación en un proceso de depuración real.

En base a los resultados obtenidos en este estudio, el proceso de Fenton es óptimo empleando concentraciones de 200 mM de H_2O_2 y 3 mM de Fe(II) , se

hicieron también agregados de ácidos y bases a la reacción con el objetivo de regular el pH. Sin embargo, debido al elevado coste que representa emplear 200 mM del peróxido de hidrógeno se hicieron pruebas con 100 mM y 50 mM del oxidante combinando el proceso de Fenton con el tratamiento biológico, donde no se obtuvo resultados favorables. El tratamiento de foto-Fenton también se llevó a cabo empleando 200 mM de H_2O_2 y 3 mM de Fe(II) elevando los costes de acuerdo al tiempo de exposición de la muestra de agua a la radiación UV, lo cual se calcula con el Energía Eléctrica por orden (EE/O) [71]. En la Tabla 7.21 se muestran los costes para los diferentes tratamientos aplicados en la investigación calculados por cada metro cúbico de agua residual.

Tabla 7.21. Estimación de costes de operación.

Tratamiento	Dosis	Tiempo (h)	Remoción (%)		USD/m ³
			COT	DQO	
Solo H_2O_2	100 mM H_2O_2	2	0.6	19	7,0
	150 mM H_2O_2 + 3 mM Fe(II)	3	40	61	10,96
Fenton	200 mM H_2O_2 + 3 mM Fe(II)	3	38	62	14,46
	250 mM H_2O_2 + 3 mM Fe(II)	3	42	68	17,97
	200 mM H_2O_2 + 2,4 mM Fe(II)	2	57	31	14,37
	200 mM H_2O_2 + 3 mM Fe(II) + 40°C	1	64	69	15,35
Fenton + Temp.	200 mM H_2O_2 + 3 mM Fe(II) + 70°C	1	83	87	15,71
Foto-Fenton*	200 mM H_2O_2 + 3 mM Fe(II) + UV (254 nm)	2	44	62	16,49
Fenton-Biológico	Picado + 100 mM H_2O_2 + 1,5 mM Fe(II)	2	77	58	7,23
	Arena + 100 mM H_2O_2 + 1,5 mM Fe(II)	2	91	--	7,23
	100 mM H_2O_2 + 1,5 mM Fe(II) + Picado	2	83	94	7,23
	100 mM H_2O_2 + 1,5 mM Fe(II) + Balsa	2	88	98	7,23
				< LMP	

50 mM H ₂ O ₂ + 3 mM Fe(II) + Balsa	2	23	36	3,96

*Calculado a partir del USD/kWh [72]

El sistema de tratamiento actual consta de las siguientes operaciones:

- Aireación
- Tratamiento con sulfato de aluminio y cal
- Decantación
- Tratamiento biológico con lodos activados
- Filtros de carbón activado

El costo del tratamiento actual es de \$3.5/m³ de agua tratada, lo cual incluye el tratamiento de lodos activados. Mientras que el costo del tratamiento que se plantea tiene un costo de \$7,23/m³. Cabe mencionar que de acuerdo a los análisis realizados por un laboratorio acreditado, la descarga líquida que sale de la planta de tratamientos posee valores promedios de 200 mg/L DBO₅ y 410 mg/L DQO en algunos meses, con lo que se demuestra que no se logra cumplir con la normativa ambiental vigente. De esta manera, a pesar de que el costo del tratamiento propuesto duplica el actual, se asegura la reducción de la DQO y la DBO₅ a niveles por debajo de los límites máximos permisibles, además de la eliminación completa de la toxicidad.

7.13. Conclusiones

- Las aguas residuales de la industria gráfica tienen una mezcla de solventes, alcoholes y líquidos de revelado que dificultan su oxidación mediante

técnicas avanzadas de oxidación hasta llegar a los niveles máximos permitidos.

- Aplicando el proceso de Fenton a 70°C, la toxicidad se reduce a 0% luego de 30 minutos de reacción. Mientras que a 40°C, el tiempo requerido para llegar a un efluente no tóxico es de dos horas de reacción. De la misma forma la temperatura acelera la remoción de materia orgánica, logrando remociones máximas en la primera hora de reacción.
- La toxicidad del efluente de la industria gráfica puede ser reducida en un 70%, por el proceso de Fenton aplicando dosis de 200 mM H_2O_2 + 1.5 mM Fe(II).
- La cantidad de lodos generados durante el proceso de Fenton se incrementa considerablemente con el aumento de la concentración de las sales de hierro agregadas, sin embargo, es del 20 al 25% menor que los generados actualmente por métodos convencionales, como floculación y coagulación.
- El alto costo de los reactivos químicos es en una de las mayores desventajas del proceso de Fenton, en especial por uso de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, la eficiencia de remoción de materia orgánica del 80%-90% se logra con una combinación de este tratamiento con biofiltros, logrando reducir las dosis necesarias de peróxido de hidrógeno a 100 mM que junto con una dosis de 1,5 mM Fe(II) y con un coste de \$7,23/m³.
- El proceso de Fenton al complementarse con el uso de biofiltros, logró incrementar la remoción de COT en aproximadamente 10 puntos porcentuales, lo cual permite disminuir los costes.

7.14. Bibliografía

- [1] Tinoco, S., & Honorato, J. (2006). Diagnóstico de la gestión empresarial: la industria gráfica y su efecto tributario en el período 1999-2004. Tesis de grado. Universidad Andina Simón Bolívar.
- [2]. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. (2012). Clasificación Nacional de Actividades Económicas CIIU 4.0.
- [3]. Departamento Nacional de Planeación. (2006). Pulpa, papel e industria gráfica. Gobierno de Colombia.
- [4]. Tinoco, S., & Honorato, J. (2003). Superintendencia de Compañías.
- [5]. Ma, X. J., & Xia, H. L. (2009). Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 386-390.
- [6]. Benitez, F. J., Beltran-Heredia, J., Acero, J. L., & Rubio, F. J. (2000). Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 41(8), 1271-1277.
- [7]. European Association of Carton and Cartonboard Manufacturers. (2013). Glosario de términos sobre el cartón y los envases de este material.
- [8]. Wu D, Luo Y, Fu W, Wu Z. (2002). Study on Treatment of Printing Ink Wastewater and Its Effect on the Water's Chroma by Coagulation Method. *Environ. Protection Sci.*, 28(113): 16-19.
- [9]. Tapas N, Sunita S, Pathe P, Kaul. (2003). Pre-treatment of currency printing ink wastewater through coagulation-flocculation process. *Water, Air Soil Pollut.*, 148: 15-30.
- [10]. Ding, L., Chen, & Fan, J. (2011). An overview of the treatment of print ink wastewaters. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, Vol, 3(10), 272-276.

- [11]. Zhou D, Zhao T, Hu S. (2007). Adsorbing Properties of Activated carbon for Treating Water-based Ink-Manufacturing Wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 30(3): 85-86.
- [12]. Wen, W. A. N. G. (2007). Application of Electrolysis to Ink Sewage Treatment. *Journal of Maoming University*, 3, 004
- [13]. Liao S, Hu S, Shang J. (2009). Treatment of Water- based Ink Wastewater by Using SBR. *J. Dali Univ.*, 8(8): 46-49.
- [14]. Golob, V., Vinder, A., & Simonič, M. (2005). Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments*, 67(2), 93-97.
- [15]. Xiaojun, Z., Zhongpei, L., Chunguang, W., Ruixiang, W., & Zhixian, S. (2010). Treatment of Wastewater Containing High-concentration Printing Ink from Printed Circuit Board Plant. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 1, 033.
- [16]. Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiental (TULSMA). (2013). "Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de efluentes: Recurso Agua". Libro VI, Título VII, Anexo 1.
- [17]. Servicio de Coordinación Legislativa y Relaciones Institucionales, Subdirección general de Régimen Jurídico y Desarrollo Normativo, S.G.T de Vicepresidencia Primera y Portavocía del Gobierno. Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento.
- [18]. Bulich, A. A., Tung, K. K., & Scheibner, G. (1990). The luminescent bacteria toxicity test: its potential as an in vitro alternative. *Journal of Bioluminescence and Chemiluminescence*, 5(2), 71-77.
- [19]. Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Garcia-Ochoa, F., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2004). Evolution of toxicity upon wet catalytic oxidation of phenol. *Environmental Science & Technology*, 38(1), 133-138.

- [20]. Van Gestel, C. A., & Hensbergen, P. J. (1997). Interaction of Cd and Zn toxicity for *Folsomia candida* Willem (Collembola: Isotomidae) in relation to bioavailability in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(6), 1177-1186.
- [21]. Gulkaya, I., Surucu, G. A., & Dilek, F. B. (2006). Importance of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 763-769.
- [22]. Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2005). Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39(13), 3062-3072.
- [23]. Guedes, A. M., Madeira, L. M., Boaventura, R. A., & Costa, C. A. (2003). Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. *Water Research*, 37(13), 3061-3069.
- [24]. Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), 1253-1259.
- [25]. Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Zheng, K., & Ye, X. (2010). Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1), 533-539.
- [26]. Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S. S., Balta, T. H., Ceribasi, I. H., Sanin, F. D. & Yetis, U. (2006). Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 258-265.
- [27]. Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., & Chaudhuri, B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 57-71
- [28]. Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J. A., Domènech, X., & Peral, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(1), 63-74.

- [29]. J.J. Pignatello. (1992). Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science Technology*. (26) 994-951.
- [30]. Sundararaman, T. R., Ramamurthi, V., & Partha, N. (2009). Decolorization and COD removal of reactive yellow 16 by Fenton oxidation and comparison of dye removal with photo Fenton and sono Fenton Process. *Modern Applied Science*, 3(8), 1-15.
- [31]. Swaminathan, K., Sandhya, S., Carmalin Sophia, A., Pachhade, K., & Subrahmanyam, Y. V. (2003). Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous–hydrogen peroxide system. *Chemosphere*, 50(5), 619-625.
- [32]. Rios, J. A., Arcos, O. F., & Aristizabal, G. (2011). Tratamiento de aguas del lavado de impresoras de la industria papelera mediante proceso Fenton. *Investigaciones Aplicadas*, 5(1), 42-50.
- [33]. Aguirre Díaz-Salazar, M. (2010). Degradación catalítica de contaminantes orgánicos mediante procesos foto-Fenton Uv-A/C/solar asistidos con ferrioxalato. Tesis doctoral. Universidad de Castilla-La Mancha.
- [34]. Wang, Z., Li, G. (2001). The Relation between TOC and CODCr. *Arid Environmental Monitoring*.
- [35]. Zhang, L., Yuan, M., Liu, B., Hua, X., Dong, D. (2007). Correlation between COD and TOC of River Waters in Jilin Province. *Journal of Jilin University, Science Edition*.
- [36]. Brocca, L., Barilli, L., Collina, E., et al. (1997). A New Quantifying TOC and COD Methodology for the Determination of Organic Compounds and Particulate Carbon Directly on Fly Ash of Mswi. *Chemosphere* 220, 322, 213.
- [37]. Li, S., Wu, F. (2007). Correlation between COD and TOC of Organic Chemical Wastewater. *Fine Chemicals*, China.

- [38]. Hansson, H., Kaczala, F., Marques, M., & Hogland, W. (2012). Photo-Fenton and Fenton oxidation of recalcitrant industrial wastewater using nanoscale zero-valent iron. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- [39]. West Bengal Pollution Control Board. (2006). Annual Report 2005 – 2006. Chapter 6. *Research and Development*.
- [40]. Mantzavinos, D. (2009). Treatment of ink effluents from flexographic printing by lime precipitation and boron-doped diamond (BDD) electrochemical oxidation.
- [41]. Kang Y. W., Cho M. J. and Hwang K. Y. (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water Research*, 33(5), 1247-1251.
- [42]. Talinli, I., & Anderson, G. K. (1992). Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water research*, 26(1), 107-110.
- [43]. Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., & Malato, S. (2009). Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Research*, 43(3), 661-668.
- [44]. Elmolla, E., & Chaudhuri, M. (2009). Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), 666-672.
- [45]. Caudo, S., Genovese, C., Perathoner, S., & Centi, G. (2008). Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107(1), 46-57.
- [46]. Beydoun, D., Tse, H., Amal, R., Low, G., & McEvoy, S. (2002). Effect of copper (II) on the photocatalytic degradation of sucrose. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 177(2), 265-272.
- [47]. Ángelo, M. L. H., & Giraldo, L. F. G. (2012). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil por medio de luz ultravioleta: una comparación de dióxido de titanio y fenton. *Journal of Engineering and Technology*, 1(1).

- [48]. Santiago, D. E., Melián, E. P., Rodríguez, C. F., Méndez, J. A. O., Pérez-Báez, S. O., & Doña-Rodríguez, J. M. (2011). Degradation and Detoxification of Banana Postharvest Treatment Water Using Advanced Oxidation Techniques. *Green and Sustainable Chemistry*, 1(3), 39-46.
- [49]. Madsen LR, II, Day DF. (2010). Iron mediated clarification and decolourisation of sugar cane juice.
- [50]. Oliveros, E., Legrini, O., Hohl, M., Müller, T., & Braun, A. M. (1997). Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 36(5), 397-405.
- [51]. Hameed, B. H., & Lee, T. W. (2009). Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 468-472.
- [52]. Kajitvichyanukul, P., & Suntronvipart, N. (2006). Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *Journal of Hazardous Materials*, 138(2), 384-391.
- [53]. Farias J., Albizzati E. D., Alfano O. M., (2009). Kinetic study of photo-Fenton degradation of formic acid combined effects of temperature and iron concentration. *Catalysis Today*, 144, 1279-1288.
- [54]. American Public Health Association. (1992). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.
- [55]. Zhang, H., Choi, H. J., & Huang, C. P. (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1), 166-174.
- [56]. Navarro Abellán M. (2008). Advanced oxidation processes applied to the elimination of sulfamethoxazole and trimethoprim. Departamento de Ingeniería Química. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona.

- [57]. Cláudia Telles Benatti, Célia Regina Granhen Tavares. Fenton's Process for the Treatment of Mixed Waste Chemicals. Faculdade Ingá – UNINGÁ, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Brazil
- [58]. El-Dein, A. M., Libra, J. A., & Wiesmann, U. (2001). Kinetics of decolorization and mineralization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV light. *Water Science and Technology*, 44(5), 295-302.
- [59]. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., & Richter, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(1), 1-15.
- [60]. Zhao J., Xie Y., Chen F., He J., Wang H. (2000). Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe^{3+} and H_2O_2 under visible irradiation; *J. Photochem. And Photobiol. A: Chemistry*, 136, pp. 235-240.
- [61]. Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, 3, 26.
- [62]. Emilio, C. A., Jardim, W. F., Litter, M. I., & Mansilla, H. D. (2002). EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT): Comparison with solar photo-Fenton treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151(1), 121-127.
- [63]. Azbar, N., Yonar, T., & Kestioglu, K. (2004). Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55(1), 35-43.
- [64]. F. Ciner, Y.A. Yilmaz, M. Sarioglu Cebeci, O. Gokkus. (2011). The effect of Fenton process on printing-dyeing textile wastewater. *12th International Conference on Environmental Science and Technology*. 335-342.

- [65]. Lodha, B., & Chaudhari, S. (2007). Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1), 459-466.
- [66]. ASTM G1. (2001). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens. American Section of the International Association for Testing Materials.
- [67]. ASTM G31-72. (2994). Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. American Section of the International Association for Testing Materials.
- [68]. D. Chaudhary, S. Vigneswaran, H. Ngo, W. Shim, H. Moon. (2003). Biofilter in Water and Wastewater Treatment. *Korean J. Chem. Eng.*, 20(6), 1054-1065.
- [69]. Valderrama, C., Alessandri, R., Aunola, T., Cortina, J. L., Gamisans, X., & Tuhkanen, T. (2009). Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2), 594-602.
- [70]. Bianco, B., Macolino, P., Quattranni, S., & Veglio, F. (2010). Effect of Fenton process on biological treatment of industrial waste waters. *Journal of Biotechnology*, 150, 58.
- [71]. Lodha, B., & Chaudhari, S. (2007). Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1), 459-466.
- [72]. Consejo Nacional de Electricidad. (2012). Página Web: www.conelec.gob.ec.

CAPÍTULO 8

TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE LA INDUSTRIA TEXTIL



8. Tratamiento del efluente de la industria textil

8.1. La industria textil

En este estudio se emplearon efluentes provenientes de distintas industrias textiles ubicadas en el cantón de San Pedro de Pelileo, en la Provincia de Tungurahua, en los Andes ecuatorianos. Las empresas en esta zona realizan principalmente el teñido de fibras sintéticas, donde casi el 80% del colorante queda adsorbido en las fibras en el proceso de lavado o teñido. Como consecuencia de este proceso en las plantas textileras, muchas de ellas artesanales, el agua residual presenta características particulares como la presencia de almidones, dextrinas, gomas, glucosa, ceras, pectinas, alcoholes, ácidos grasos, ácido acético, jabones, detergentes, hidróxido de sodio, carbonatos, sulfuros, cloruros, colorantes y pigmentos. Existen alrededor de 50 sitios de confección artesanal, cada uno descarga en promedio 30 m³/día de aguas de lavado que contienen alta carga de sólidos en suspensión y carga orgánica derivada de compuestos como los indicados anteriormente.

Los efluentes que se descargan de las industrias textiles tienen diferentes composiciones y cada uno de ellos posee concentraciones de compuestos orgánicos biodegradables y no biodegradables [1]. Estudios conducidos por varios investigadores revelan que al menos entre 800 y 1000 mg/L de compuestos orgánicos se mantienen en el efluente no habiendo sido fijados en las telas, tejidos, hilos, etc. [2]. Por tanto es necesario aplicar tratamientos a esta agua residuales a fin de conseguir que las aguas puedan ser descargadas a sistemas de alcantarillado o cuerpos receptores naturales, con parámetros de calidad aceptables legalmente en la jurisdicción que corresponda o con amplias posibilidades de reúso en la propia industria o en agricultura.

En la actualidad no existe un tratamiento específico a las aguas utilizadas por las lavadoras de telas de los denominados “jeans” o “vaqueros” en esta zona

geográfica del Ecuador. Estas aguas son descargadas indiscriminadamente a cuerpos de agua natural como el Río Patate, afluente del Río Pastaza, que finalmente llega hasta el Río Amazonas a través del Río Napo. Asimismo estas aguas no tratadas se descargan a quebradas y vertientes que cruzan el área urbana y rural y son en muchas ocasiones utilizadas para riego de cultivos en fincas alrededor de la zona, como se ilustra a continuación (Figuras 8.1 y 8.2). Por esta razón se justifica la necesidad de emplear un tratamiento que pueda descontaminar de manera efectiva las aguas residuales, con alta eficiencia y utilizando el menor espacio posible, ya que muchas de estas industrias artesanales se asientan en viviendas y cuentan con poco espacio disponible.



Figura 8.1. Riego de cultivos agrícolas empleando aguas residuales de la industria textil.



Figura 8.2. Lavado de hortalizas en quebradas donde circulan efluentes no tratados de la industria textil.

8.2. Tratamientos convencionales utilizados actualmente

Entre los procesos que actualmente se utilizan para el tratamiento de aguas residuales de las industrias textiles, están la precipitación química utilizando

sulfato de aluminio o sulfato ferroso, los cuales producen grandes cantidades de lodos [3]. La falta de espacio para instalar plantas de tratamiento convencionales ha hecho que los lodos generados por estos tratamientos sean inadecuadamente manejados y en muchos casos descargados como parte de los propios efluentes, siendo un hecho grave considerando que éstos pueden poseer altos niveles de toxicidad, por el contenido de aluminio y muchos componentes orgánicos recalcitrantes. Además, estos procesos son inefficientes en la oxidación completa de tintes y compuestos orgánicos de estructuras complejas [4]. La filtración por membranas permite la remoción de color y contaminante tóxicos [5-6], sin embargo, su limitado tiempo de vida útil lo hace un proceso costoso y poco viable para estas industrias hoy en día. Otro proceso conocido es la ósmosis inversa el cual aporta significativamente en la remoción de compuestos iónicos, color y sales minerales [7-8], pero presenta la desventaja de un alto consumo de energía. La adsorción es un método que permite remover una diversidad de colorantes y compuestos complejos [9-10], sin embargo en caso de ser tóxicos el problema es pasado al material adsorbente, causando problemas de disposición de desechos sólidos. Otros métodos de tratamiento aplicables son las técnicas electroquímicas, que presentan una alta eficacia en la remoción de color de una variedad de tintes y pigmentos, reducción elevada de la DQO y DBO₅. [11-12]. Sin embargo, una vez más el alto consumo de energía y la corta vida útil de los electrodos es una desventaja para la aplicación de este proceso [13]. Vale mencionar que los colorantes y polímeros presentes en las aguas residuales de la industria textil generalmente son poco biodegradables [14] y otras muchas de estas sustancias son resistentes a tratamientos biológicos anaeróbicos [15].

Además de los sistemas tradicionales de tratamiento de aguas o los métodos de bajo coste, se puede utilizar otros métodos para la depuración de aguas residuales, especialmente cuando las técnicas convencionales no llegan al grado de descontaminación requerido por la legislación [16]. Estos métodos son las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAOs), que se han descrito en capítulos anteriores. En la bibliografía también se describen pre o post tratamientos

biológicos de este tipo de efluentes dependiendo del nivel de toxicidad del efluente y la carga [17]. De acuerdo a la Clasificación Industrial Internacional Uniforme (CIIU), la industria textil se encuentra dentro de la categorización C-1311 “Preparación e hilatura de fibras textiles”.

8.3. Objetivos del capítulo

Al igual que en las otras aguas residuales abordadas en este trabajo de investigación, el objetivo del capítulo es determinar si la aplicación de las TAOs (H_2O_2 /UV, Fenton, foto Fenton) y el tratamiento con filtros biológicos con lechos de palma (*Phoenix dactylifera*) y balsa (*Ochroma pyramidale*) puede ser una alternativa eficiente y económica para el tratamiento de aguas contaminadas con tintes provenientes de las industrias textiles indicadas.

8.4. Caracterización del efluente de la industria textil

El proceso industrial en estas empresas comienza con la recepción de la materia prima y clasificación por diseños. A continuación se procede al lavado de las prendas, el cual utiliza un conjunto de sustancias químicas que dependen del tipo de limpieza a realizar. En la Figura 8.3 se describen las entradas y salidas de materia prima y las descargas de agua residual en los procesos que se realizan a una temperatura promedio de 40°C. Como se puede apreciar, el consumo de agua es importante en todas las fases, siendo uno de los principales recursos para llevar a cabo la tinturación y el lavado de prendas.

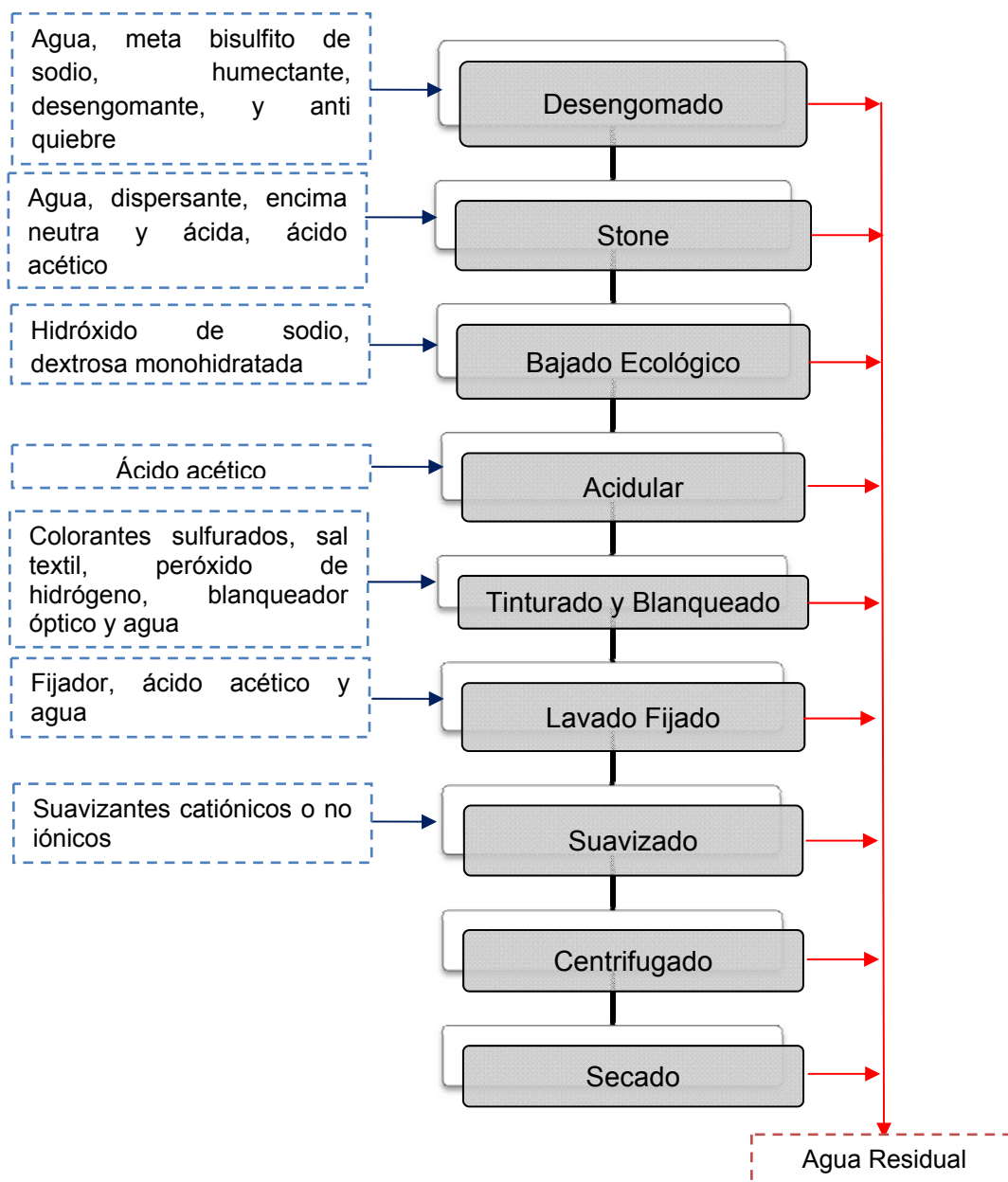


Figura 8.3. Diagrama de flujo del proceso de producción.

Snowden-Swan [18] menciona que cerca del 10-15% de las tintas son desechadas a través del efluente en las operaciones de tinturado, en conjunto con los residuos de distintas sustancias químicas, como las descritas en la Tabla 8.1, que hacen del agua residual de industria un efluente altamente contaminante.

Tabla 8.1. Insumos químicos utilizados en la industria textil.

Sustancia Química	Unidades	Concentración	Sustancia Química	Unidades	Concentración
Antiquebre	l/m ³	2,32	Sal común	kg/m ³	3,3
Ácido acético	kg/m ³	49,21	Agua oxigenada	kg/m ³	159
Secuestrante	kg/m ³	0,03	Fijador	kg/m ³	63
Dispersante	kg/m ³	39,68	Azul sulfuroso	kg/m ³	127
Humectante	kg/m ³	46	Colorante negro directo	kg/m ³	0,01
Meta silicato	kg/m ³	0,02	Colorante pardo	kg/m ³	0,01
Soda	kg/m ³	0,01	Colorante negro directo	kg/m ³	0,01
Meta bisulfito	kg/m ³	1222	Colorante verde b	kg/m ³	0,01
Ácido oxálico	kg/m ³	200	Colorante negro sulfuroso	kg/m ³	44,44
Celulosa	kg/m ³	44	Carbonato de sodio	kg/m ³	0,02
Permanganato de potasio	kg/m ³	0,11	Hidróxido de sodio	kg/m ³	0,06
Sulfuro	kg/m ³	241	Detergente	kg/m ³	0,02
Amilasa	kg/m ³	0,01	Carbonato	kg/m ³	0,02
Igualante	kg/m ³	38	Cloro	l/m ³	1,9

Las proporciones utilizadas de los productos descritos dependen del proceso a desarrollar, por lo cual es necesaria la descripción de los procesos

empleados en la industria textil. En la Tabla 8.2 se presentan las concentraciones típicas de parámetros como DQO, DBO₅, SST y pH en las descargas de agua de los diferentes procesos que se llevan a cabo en la industria textil [19].

Tabla 8.2. Concentraciones típicas de los agentes contaminantes por proceso.

Proceso	pH	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	SST (mg/L)
Blanqueo	10	150-450	250-700	50-120
Tinturado	4 -6	300-1000	500-1600	50-300
Enjuague	9-11	100 -350	180-600	<50
Suavizado	4-10	110	160	200

En este trabajo, se tomaron muestras de la descarga líquida final de tres industrias textiles, de las cuales se analizaron los parámetros físico-químicos necesarios para la caracterización del efluente. La Tabla 8.3 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 8.3. Caracterización físico-química del efluente de las industrias textiles investigadas.

Parámetro	Unidad	Industria 1	Industria 2	Industria 3
pH	U de pH	7	6.5	7.7
DQO	mg/L	968	1600	1005
DBO ₅	mg/L	248,8	320	302
COT	mg/L	160	308	233
Color	Pt/Co	679	2360	679
SST	mg/L	300	232	180
Conductividad	mS/cm	1,65	1.40	1.70
Toxicidad (<i>Vibrio Fischeri</i>)	%	84,07	90.80	99.58

De la Tabla 8.3 se desprende que los efluentes analizados presentan un **bajo índice de biodegradabilidad que oscila entre 0.26 y 0.29, además de valores altos de toxicidad.** Por tanto, la aplicación directa de métodos biológicos de tratamiento es poco factible, siendo necesaria la aplicación de un pre-

tratamiento que elimine o reduzca la toxicidad e incremente la biodegradabilidad. Los parámetros determinados tales como el COT y los sólidos suspendidos presentan diferencias significativas entre las industrias investigadas, esto debido al tipo de materia prima que procesan. Las muestras tomadas se tomaron durante el proceso de lavado y tinturado de jeans. A continuación se presenta en la Tabla 8.4 un análisis químico del efluente textil de la Industria 3, donde se muestra que la concentración tanto de sulfuros, tensoactivos y carbonatos supera el límite permisible de la norma ambiental vigente en el Ecuador.

Tabla 8.4. Análisis de la composición del efluente de la industria 3.

Parámetros	Unidad	Resultado	Límite Máximo Permisible
Aceites y grasas	mg/L	0.5	100
Fenoles	mg/L	0.02	0.2
Sulfuros	mg/L	3.06	1.0
Tenso activos	mg/L	1.8	0.5
Carbonatos	mg/L	160	0.1

Con el fin de conocer el perfil de toxicidad del agua residual de la industria 3, se realizó un análisis de la toxicidad frente al COT del agua residual a diluciones del 10%, 25%, 50%, 75% y 100%, cuyos resultados se muestran en la Figura 8.4.

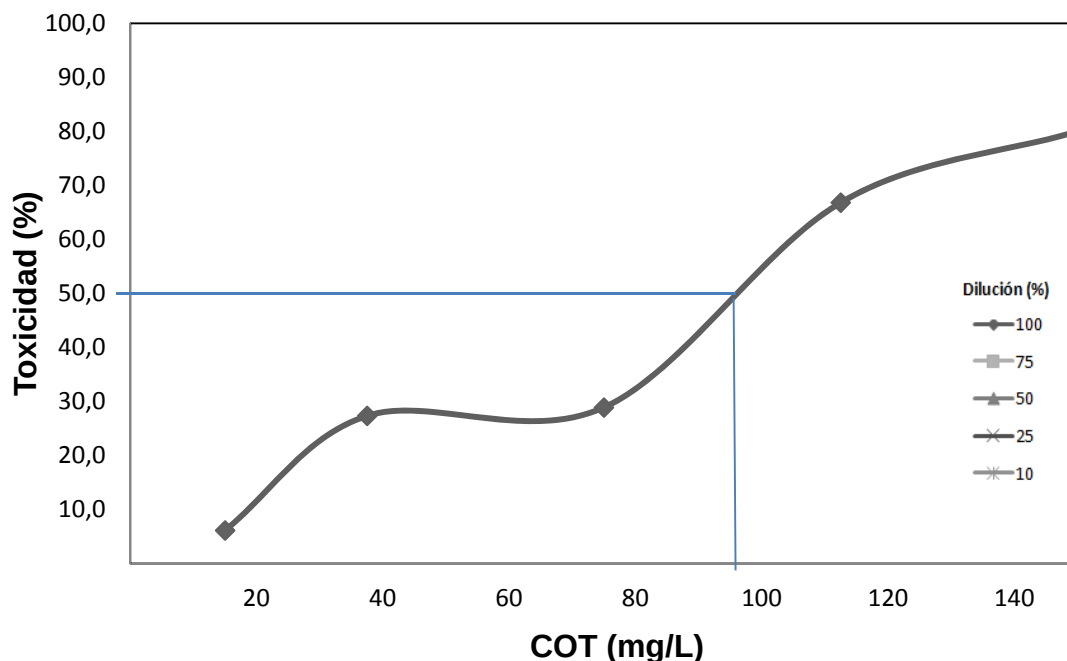


Figura 8.4. Toxicidad EC 50 para el efluente de la industria 3 investigada.

Se puede observar que a una toxicidad del 50%, la concentración efectiva del COT se estima en 86 mg/L.

8.4.1. Efecto del pH en la carga orgánica del agua residual

Los estudios realizados con las aguas residuales de la industria gráfica mostraron como la regulación del pH puede dar lugar a la coagulación de la materia orgánica y de esta forma favorecer posteriores tratamientos. De esta forma con el fin de verificar el efecto que podría causar en el nivel de carga orgánica, la reducción del pH en una muestra original de agua residual, se tomaron 3 muestras de 2 litros del efluente proveniente de la industria 2 (después del proceso de tinturado) las cuales fueron colocadas en jarras de 2 litros, y su pH fue regulado a 7, 6, 5, 4 y 3, utilizando ácido sulfúrico concentrado manteniendo una temperatura de 25°C. En la Figura 8.5 se presentan dos muestras de agua residual cruda ajustada a pH 3 y 7.



Figura 8.5. Efluente de la industria textil 2 regulado a pH 3 y 7 luego de 1 hora.

Al realizar la misma variación de pH en el agua residual de la industria 2, no se observó una remoción de COT significativa, y no hubo reducción de SST luego de una hora de regular el pH. De la misma forma, no se mostró un cambio en su coloración. Al cabo de 1 hora de regular el pH, no se observó formación de precipitado. Se mantuvo la muestra por 24 horas y no se mostró cambio en su coloración y no se observó la formación de precipitado.

Se observa un comportamiento diferente del efluente proveniente de la industria textil 3 (después del proceso de tinturado) con respecto al obtenido con el efluente de la industria textil 2. En la Figura 8.6 se observa que el COT disminuye progresivamente al hacerlo el pH, probablemente debido a la eliminación de carbonatos al acidificar.

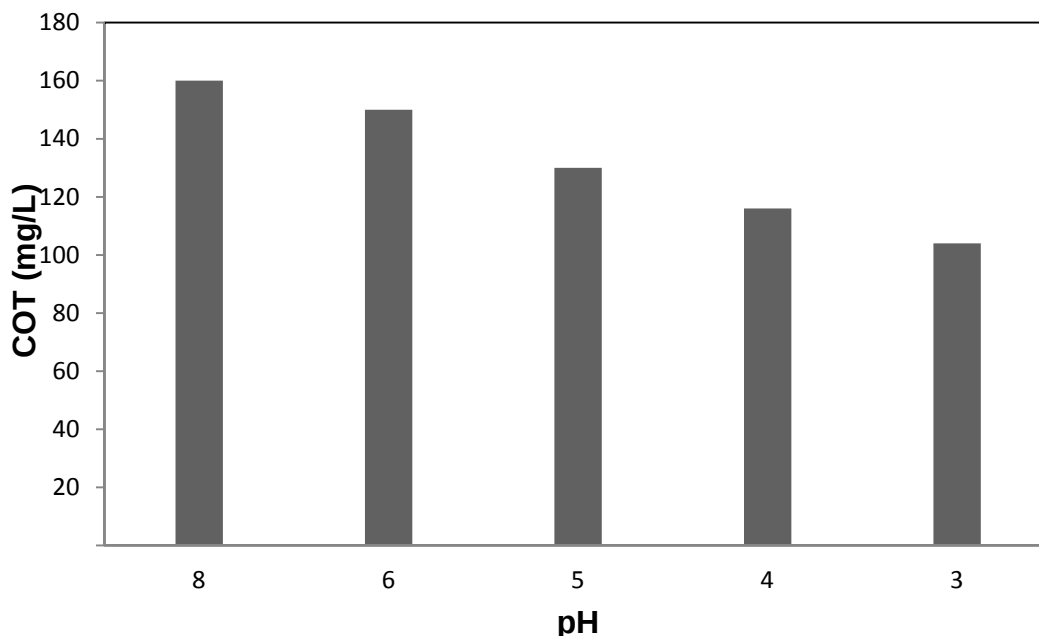


Figura 8.6. Efecto del pH en el COT del efluente de la industria textil 3.

8.5. Aplicación de proceso avanzado de oxidación

8.5.1. Tratamiento con solo H₂O₂

Durante años el peróxido de hidrógeno ha sido empleado por su poder oxidante para la descontaminación de aguas residuales de todo tipo [22], el cual es superior al radical perhidróxilo, dióxido de cloro, permanganato de potasio, entre otros [23]. Debido al alto coste energético del oxidante y el efecto inhibitorio causado por la adición de peróxido de hidrógeno en exceso [24, 25], se debe realizar una serie de ensayos de tal manera que se determine la concentración óptima con la que se obtiene mejores resultados en cuanto a reducción de COT, DQO y DBO₅.

Herney-Ramirez *et al.* (2010) [26] estudiaron el efecto del H₂O₂ en la decoloración de una muestra de agua, y determinaron que un aumento de este oxidante de 2,9 a 9,8 mg/L daba lugar a un aumento en la degradación del color desde 65,4% a 95% a los 90 minutos. Sin embargo, al sobrepasar la

concentración de 9,8 mg/L H_2O_2 agregada, el porcentaje de remoción de color decrecía levemente. Otros estudios con muestras sintéticas de colorantes [27] han demostrado el efecto del peróxido de hidrógeno en la decoloración. Sin embargo, es necesaria la preselección de dosis correctas de H_2O_2 , ya que la selección inadecuada de H_2O_2 no solo podría producir gastos innecesarios, sino también un retroceso en los procesos estudiados, disminuyendo así la eficiencia en las reacciones de oxidación [28].

Para estudiar el efecto de la concentración de H_2O_2 en la remoción de contaminantes de los efluentes de industrias textiles, se realizaron pruebas empleando únicamente peróxido de hidrógeno en concentraciones de 10, 20 y 30 mM, los cuales fueron aplicadas a la industria 3 cuyo COT inicial se encontraba en 233 mg/L. En la Tabla 8.5 se muestran las relaciones $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}_0]$ empleadas. Las pruebas se efectuaron a pH 3 y 5.

Tabla 8.5. Relaciones $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}_0]$ aplicadas en pruebas con solo peróxido de hidrógeno de la industria textil 3.

$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}_0]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)
0,5	10
1,0	20
1,5	30

Los resultados de remoción de COT para la determinación de la concentración de H_2O_2 óptima a pH 3, se ilustran en la Figura 8.8.

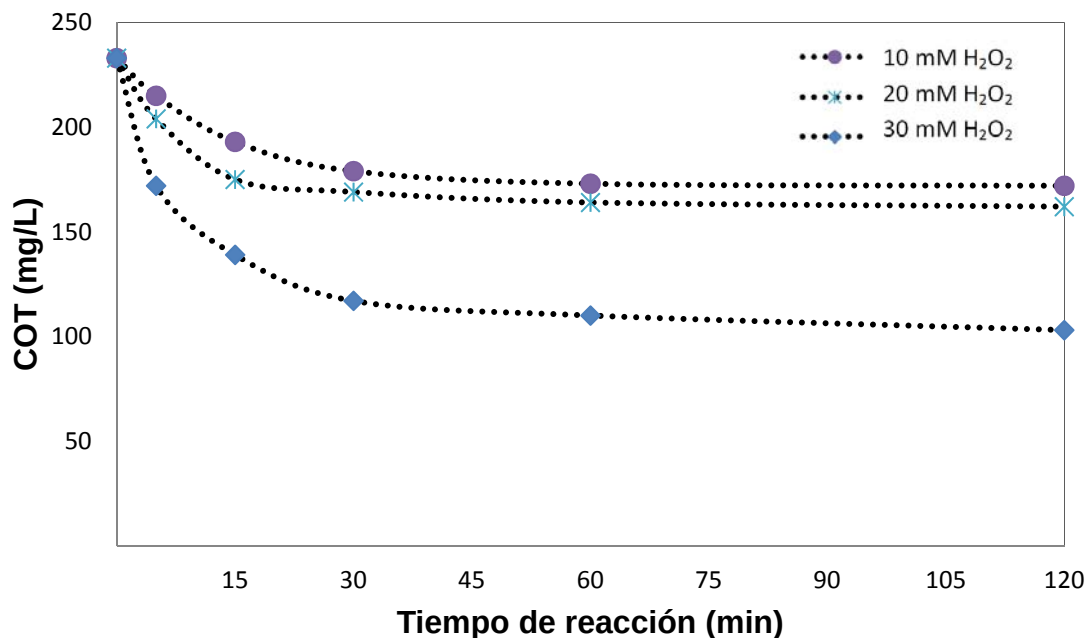


Figura 8.7. Variación del COT durante las reacciones de oxidación con solo peróxido de hidrógeno aplicando 10, 20 y 30 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ C$. Efluente de la industria 3.

La remoción de COT alcanzó el 56% al aplicar 30 mM de H_2O_2 y 30% al aplicar una dosis de 20 mM, se evidencia diferencia significativa entre ambos resultados. Es evidente que a partir del minuto 30 en adelante las variaciones de COT no son significativas. Sin embargo, para las dosis de 20 mM y 30 mM de H_2O_2 , el tiempo en que la reacción logra alcanzar el mejor resultado es de cerca de 15 minutos.

A continuación se presenta en la Figura 8.9 la cinética de remoción de la DQO para las tres dosis aplicadas.

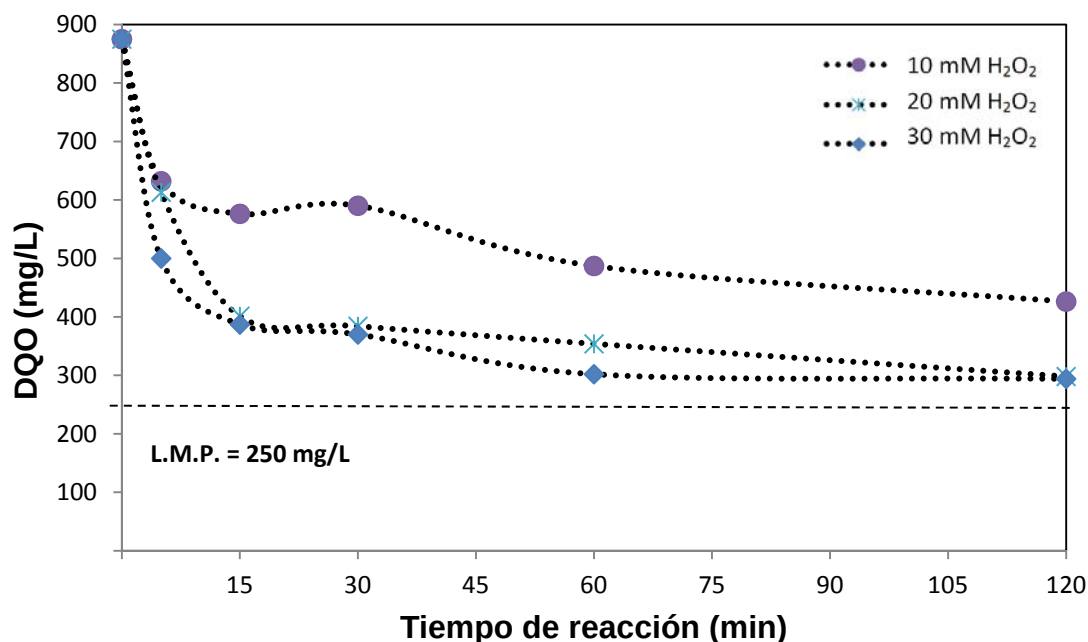


Figura 8.8. Variación de la DQO durante las reacciones de oxidación con solo peróxido de hidrógeno aplicando 10, 20 y 30 mM H₂O₂; pH 3, T=25°C. Efluente de la industria 3.

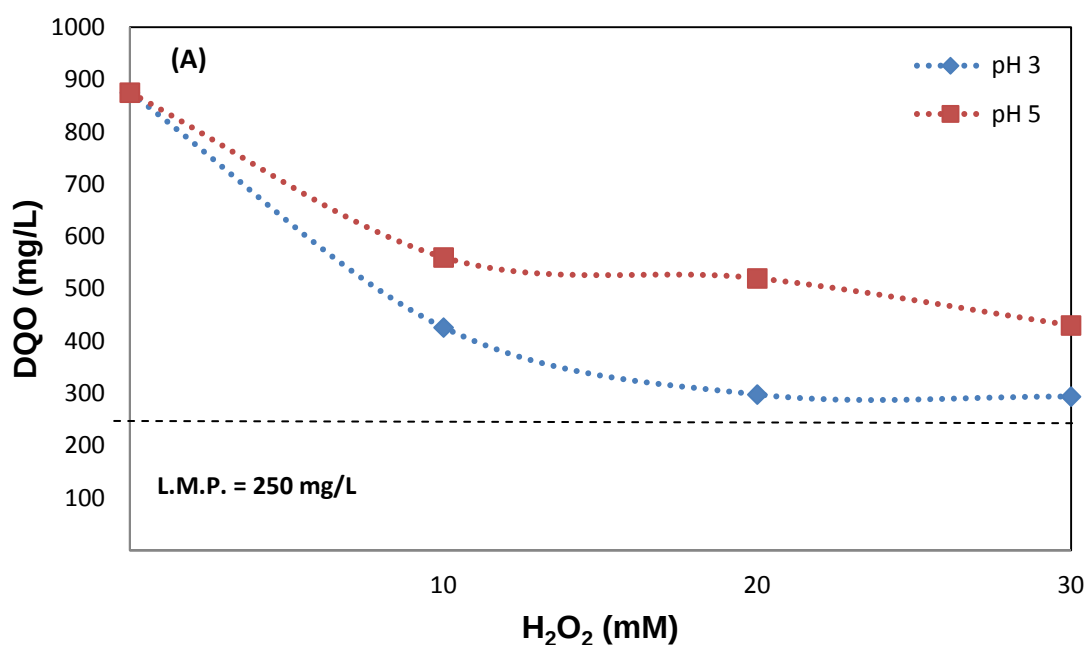
Como la DQO da idea de la concentración de materia orgánica tanto biodegradable como no biodegradable en el agua residual, se evaluó la incidencia de las dosis de H₂O₂ en los ensayos realizados. Se muestra que la remoción de la DQO es similar con las dosis de 20 y 30 mM

Existen varios estudios sobre el efecto del pH en las reacciones de Fenton, como el de Agustina *et al.* (2012) [30,31] donde reportaron que la eficiencia de remoción de Color de una muestra sintética de tintas logra ser mayor al 70% al aplicar 30 mM de H₂O₂ y 4 mM de Fe(II) a valores de pH entre 2-5, siendo la más alta el sistema a pH 3 con 95,5% de remoción. Se obtuvieron remociones menores al 5% a pH mayores a 5. Otros estudios como el de Gulcaya *et al.* (2006) [32] donde trataron agua residual proveniente del tinturado de alfombras encontraron que a pH 3 se logran las máximas eficiencias de remoción. De forma general, a niveles de pH elevados los iones de hierro son inestables y tienden a producir complejos coloidales hidroxio férricos, sin embargo, a pH ácidos se producen

mayores cantidades de $\text{HO}\cdot$ y los iones Fe^{2+} son altamente solubles en el agua [33]. Kusic *et al.* (2007) [34] también demostró en un modelo de contaminantes orgánicos con tintas se lograban a pH 3 las máximas remociones de color de 92-98,5%.

Actualmente no se ha encontrado bibliografía sobre el efecto del pH en la eficiencia de las reacciones de oxidación con solo peróxido de hidrógeno. Con el fin de determinar el efecto del pH en las reacciones de oxidación solo con peróxido de hidrógeno, se procedió a realizar pruebas a pH de 3 y 5 con el efluente líquido de la industria 3, el cual logró mejores resultados de remoción de materia orgánica y color. Se consideró aplicar las mismas dosis del apartado anterior, es decir, 10, 20 y 30 mM de H_2O_2 .

En la Figura 8.10 se muestran los resultados obtenidos en cuanto a la remoción de DQO y color para las diferentes dosis aplicadas de peróxido de hidrógeno a pH 3 y 5 al efluente de la industria 3.



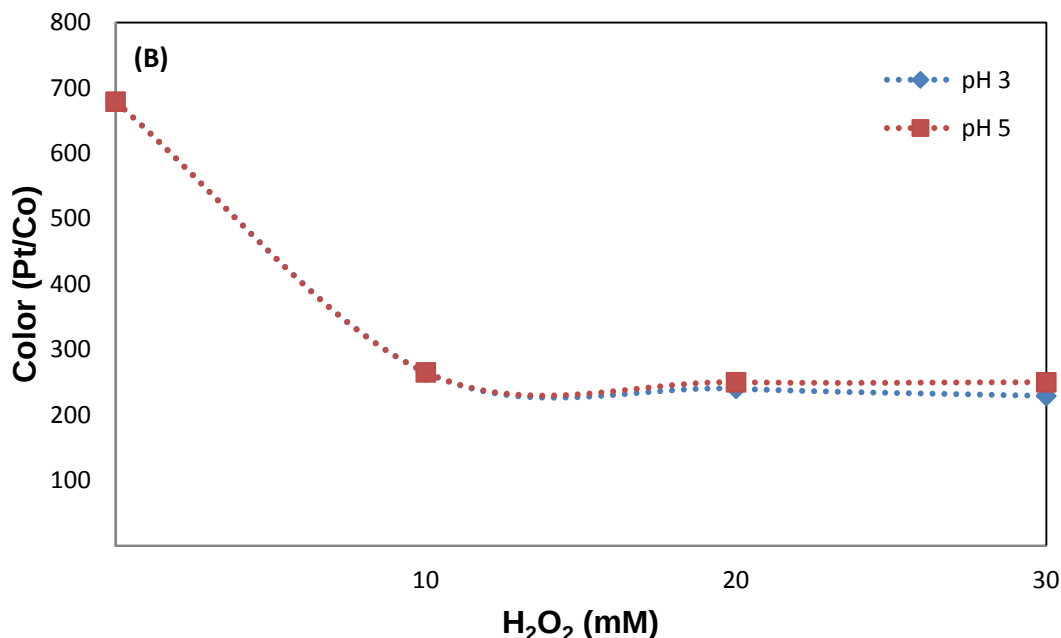


Figura 8.9. Variación de la a) DQO y el b) color luego de 2 horas de reacción aplicando 10, 20 y 30 mM H_2O_2 ; pH=3 y 5, $T=25^\circ C$. Efluente de la industria 3.

Existe un efecto del pH en la eficiencia del proceso de eliminación de materia orgánica, basado en que a pH 3 la remoción de la DQO es de 51% a 66%, mientras que a pH 5 es de 36% a 50%. Es evidente que la eficiencia en decoloración no se ve afectada significativamente por la dosis empleada de H_2O_2 ni por el pH utilizado.

En la Figura 8.11 se observa que a pH 5 se genera una espuma blanca. Esto ocurriría después de aplicar dosis desde 10 a 30 mM de H_2O_2 , sin embargo a pH 3 la formación de espuma no era evidente. Por otro lado, se evidencia que la remoción de color no es tan eficiente pues aún se mantiene un color azul claro a los 15 minutos de empezado el proceso.

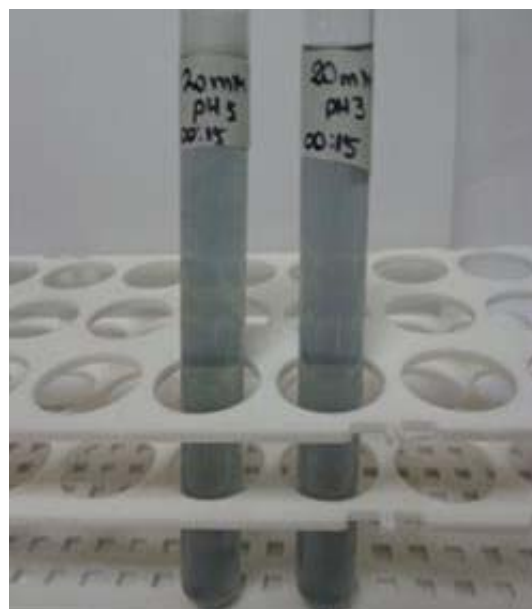


Figura 8.10. Aspecto de muestras luego del tratamiento aplicando 20 mM H_2O_2 a pH 5 (izquierda) y 3 (derecha). Obsérvese el color azulado en ambas. Efluente de la industria 3.

Se realizó el estudio aplicando peróxido de hidrógeno a pH 3 para el efluente proveniente de la industria 2, donde la cantidad de carga orgánica es mucho mayor. Como se observó en el apartado anterior, el efluente de la industria textil no se ve afectado significativamente por una variación de pH, no ocurre precipitación de sólidos y presenta una carga orgánica de 308 mg/L de COT y 1600 mg/L de DQO. Las relaciones utilizadas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COT}_0$ (Tabla 8.6) fueron aplicadas a pH 3 y temperatura ambiente.

Tabla 8.6. Relaciones $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}_0]$ aplicadas en los ensayos con solo peróxido de hidrógeno en la industria textil 2.

$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COT}_0]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)
0,8	20
1,6	40
2,4	60
3,2	80
4,0	100

A continuación se presentan en la Figura 8.12 los valores de COT y DQO alcanzados a las 2 horas de tratamiento para cada una de las dosis de H_2O_2 aplicadas.

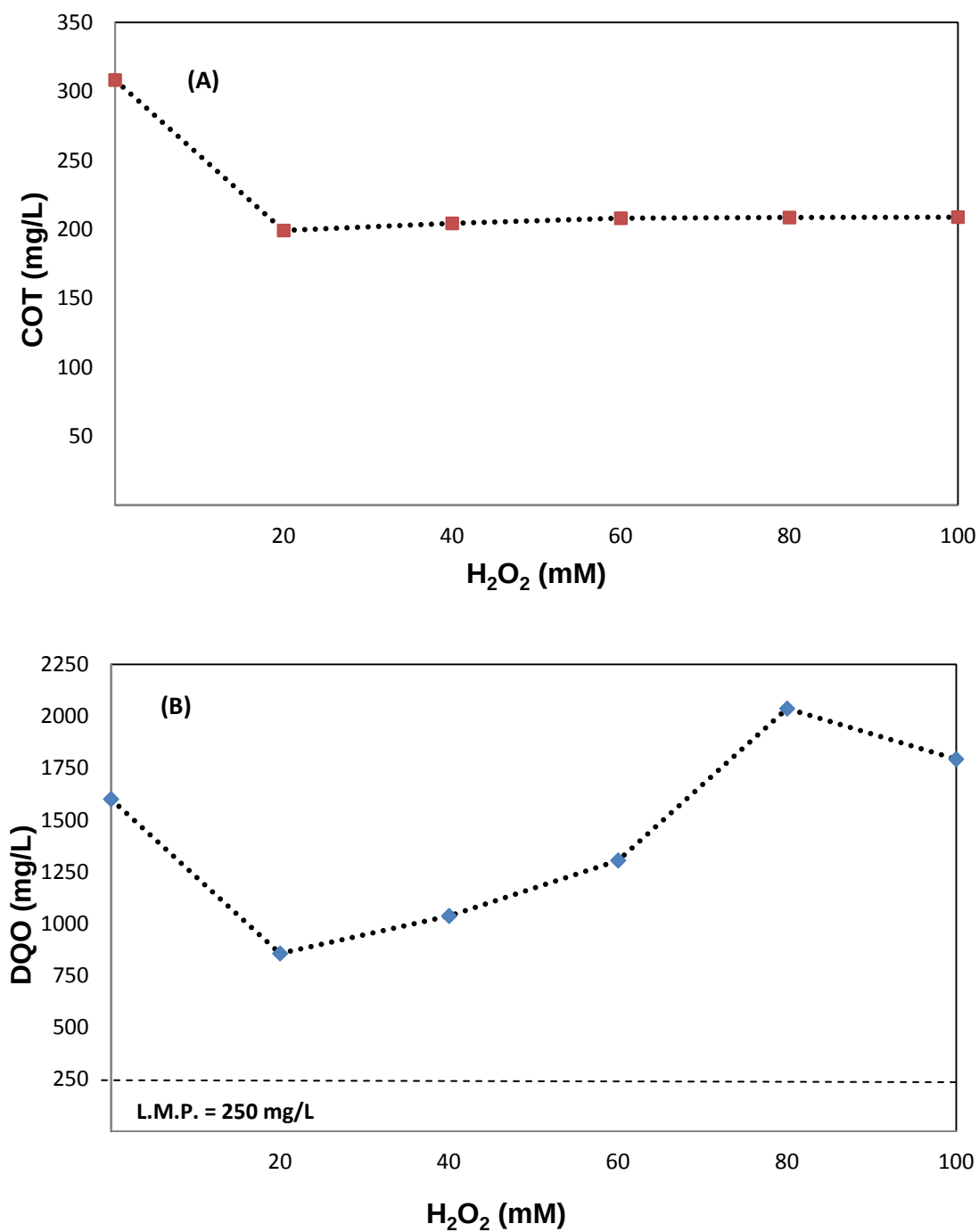


Figura 8.11. Variación del a) COT y la b) DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 20, 40, 60, 80 y 100 mM H_2O_2 ; pH 3, $T = 25^\circ\text{C}$. Efluente de la industria 2.

Se observa que a las 2 horas de reacción la remoción del COT no difiere significativamente entre dosis, pues se remueve 32% con 20 mM H_2O_2 , y 35% con 100 mM H_2O_2 . Por otro lado, se muestra que existen valores de DQO que sobrepasan la DQO inicial. Esto puede ser debido a que el peróxido de hidrógeno residual contribuye de forma significativa a la DQO [29].

En la Figura 8.13 se observa que para ninguna de las dosis aplicadas de peróxido de hidrógeno se alcanzó una remoción de color.

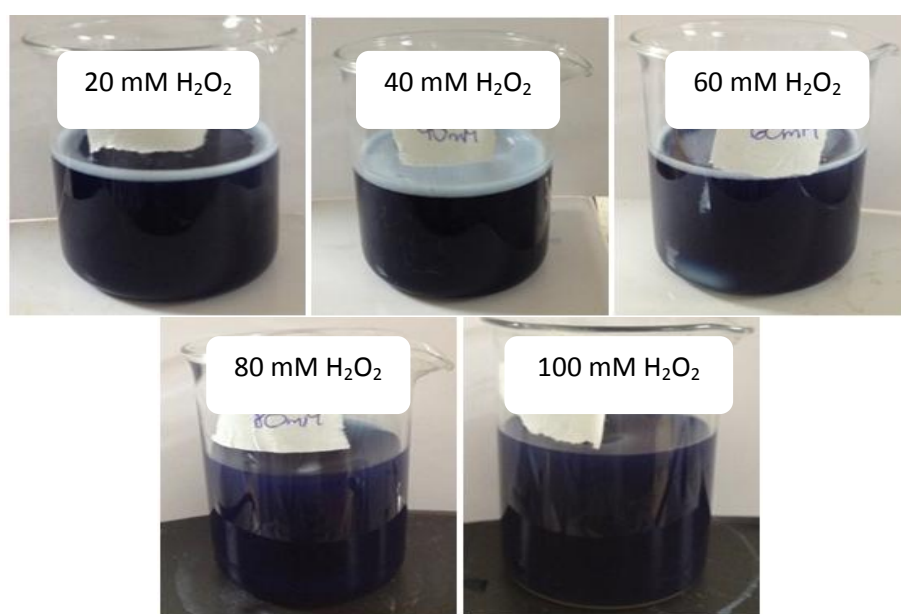


Figura 8.12. Aspecto del efluente de la industria textil 2 luego de 15 minutos de reacción aplicando 20, 40, 60, 80 y 100 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

En resumen, los resultados obtenidos en este apartado varían según el efluente investigado, lo que da a entender que las muestras de aguas residuales industriales son muy variables, dando comportamientos totalmente diferentes al tratamiento con solo peróxido de hidrógeno. En la Tabla 8.7 se presenta un resumen de los resultados obtenidos con solo peróxido de hidrógeno en las industrias 2 y 3.

Tabla 8.7. Eficiencias de remoción obtenidas en pruebas aplicando solo peróxido de hidrógeno a las industrias 2 y 3.

	[H ₂ O ₂] (mM)	Remoción (%)		
		COT	DQO	Color
Industria 2	20	36,7	50	No se remueve
	40	35,1	60	No se remueve
	60	31,8	21,9	No se remueve
	80	31,8	Incrementa	No se remueve
	100	31,8	Incrementa	No se remueve
Industria 3	10	22,7	42,5	58,7
	20	27,0	65,5	60,2
	30	57,1	65,5	60,2

Sin embargo, para ambos efluentes industriales, la reducción del color es baja, y los valores de la DQO alcanzados están por encima de los límites establecidos por la normativa ecuatoriana.

8.5.2. Tratamiento de Fenton

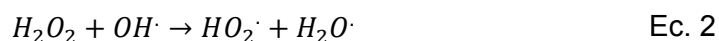
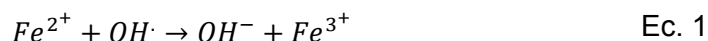
8.5.2.1. Determinación de la dosis óptima de sales de Fe(II)

Estudios previos [35, 36] han demostrado que los procesos avanzados de oxidación son empleados en el tratamiento de agua residual que contiene compuestos recalcitrantes difícilmente degradables por procesos convencionales. En la determinación de la dosis más eficiente de los reactivos de Fenton intervienen varios factores tales como la temperatura, el tiempo de contacto óptimo de los reactivos para favorecer la reacción de oxidación, el medio en el que el efluente se encuentre y evidentemente la concentración de peróxido de hidrógeno y de sal de hierro (II). Estos dos últimos se han estudiado para diferentes tipos de efluentes [37].

Palas *et al.* (2013) [26] determinó que al aplicar 4 mM H₂O₂ y una dosis variada de Fe(II), la cinética de remoción de materia orgánica mejoraba al

incrementar la concentración de dosis de Fe (II) desde 0,05 g/L hasta 0,25 g/L. Sin embargo, la eficiencia se redujo al aplicar una dosis de 0,5 g/L Fe(II), punto en el cual se establece que existe un exceso de Fe(II) que desarrolla reacciones paralelas indeseables entre los iones de hierro y los radicales hidroxilo [38]. Se muestra además, un evidente aumento en la velocidad de decoloración en las dosis más altas aplicadas de 0,25 y 0,5 g/L Fe(II). Por otro lado, Bouasla *et al.* (2012) [39] comparó los resultados obtenidos con dos formas de catalizador: Fe^{2+} y Fe^{3+} , concluyendo que al aplicar Fe^{2+} la remoción alcanza el 96% a los 30 minutos, superando en 38 puntos porcentuales lo alcanzado con Fe^{3+} en ese mismo tiempo de reacción. Esto se debe básicamente a que con Fe^{2+} la generación de radicales hidroxilo es inmediata.

En la aplicación del tratamiento de Fenton es fundamental la optimización de las concentraciones de Fe(II) y peróxido a añadir. Además de incrementar el coste económico del tratamiento, un exceso de ambos reactivos consume radicales hidroxilo, reduciendo la eficacia del proceso, tal como las ecuaciones Ec. 1 y Ec.2.



Al principio de la reacción, ésta se ve acelerada por la presencia de iones Fe(II), sin embargo la etapa continúa hasta convertir la reacción entre Fe(II) y $OH\cdot$ en Fe(III), éste a su vez puede reaccionar para formar radicales hidroxilo, además la formación de Fe(II) ocurre, pero esta reacción es lenta. Este proceso podría conllevar a una disminución en la eliminación de la DQO en el tratamiento del efluente de la industria textil [40].

Dado que en el apartado anterior se estudió el efecto de solo el H_2O_2 para el efluente de la industria 2, y se observó que éste no causa ningún efecto en la remoción del color, y la remoción de materia orgánica solo llega hasta el 31% a las

2 horas de reacción, a continuación se realizan pruebas adicionando el catalizador Fe(II) para determinar el efecto de las reacciones de Fenton en la decoloración y remoción de materia orgánica del efluente. Con el fin de incrementar la velocidad de reacción de las reacciones de oxidación y determinar la dosis óptima del catalizador Fe(II) para las reacciones de Fenton aplicadas al efluente de la industria 2, se realizaron pruebas de variaciones de dosis de Fe(II) con la dosis óptima seleccionada en el apartado anterior de 40 mM H₂O₂. Las dosis de Fe(II) empleadas se muestran en la Tabla 8.8.

Tabla 8.8. Concentraciones Fe(II) y H₂O₂ aplicadas en el tratamiento de Fenton de la Industria textil 2.

[Fe(II)] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)
0.2	40
0.4	
0.6	
0.8	
2	

Las reacciones se realizaron a pH 3 y temperatura ambiente. La Figura 8.14 muestra los valores de COT y DQO obtenidos después de 2 horas de reacción para las distintas dosis de Fe(II) ensayadas.

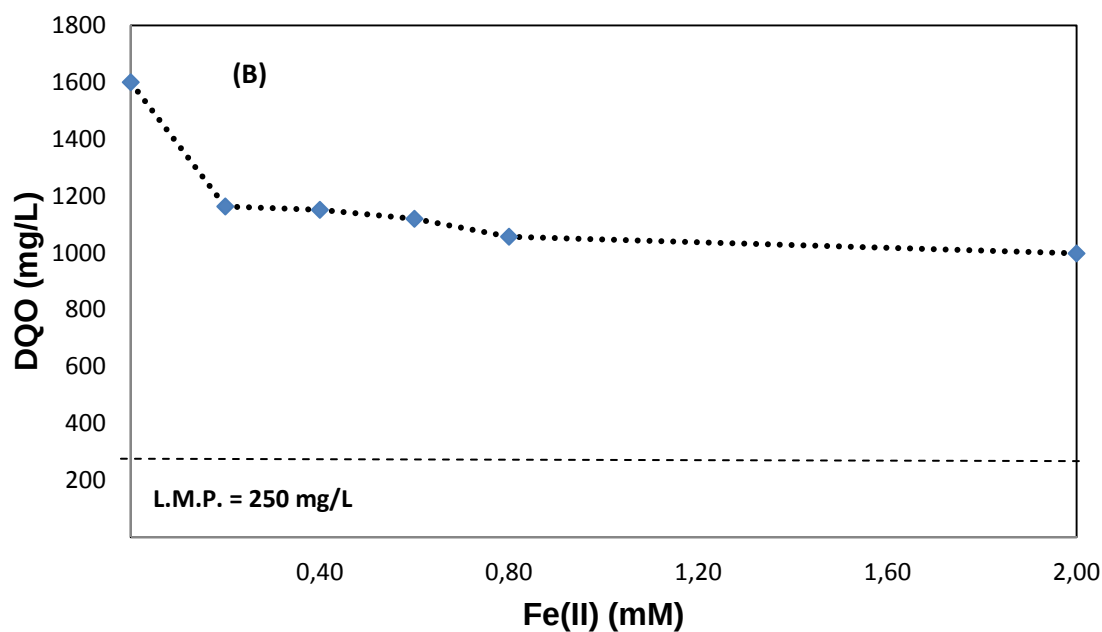
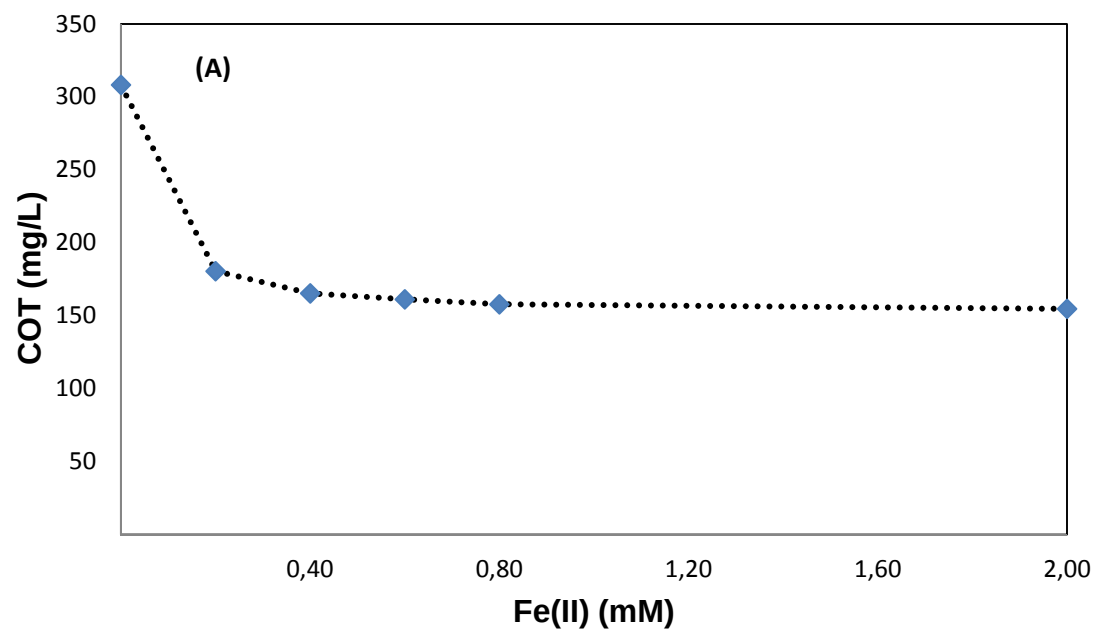


Figura 8.13. Variación del a) COT y la b) DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 2 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 40 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$. Efluente de la industria 2.

La remoción de COT a las 2 horas de reacción va desde 41% a 50 %, para dosis que van desde 0,2 a 2 mM de Fe(II). Mientras que la remoción de la DQO va

desde 31% al 39% para las mismas dosis. En la Figura 8.15 se presenta la variación de color a las 2 horas de reacción al aplicar las diferentes dosis de Fe(II).

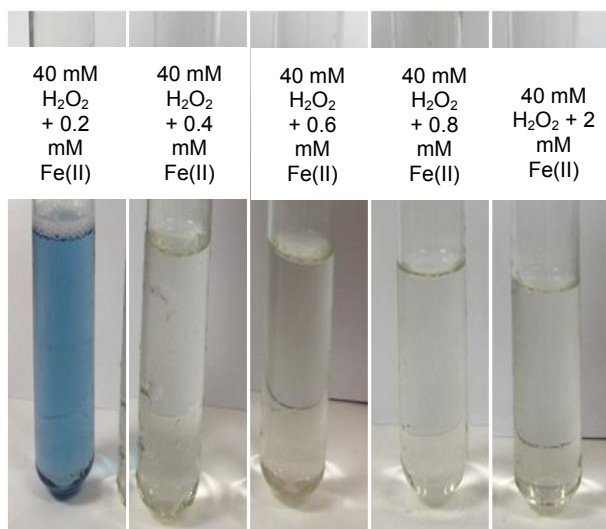


Figura 8.14. Efluente de la industria 2 regulado a pH 3, filtrado y tratado con 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, y 2 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 40 mM H₂O₂.

El color de la muestra tratada con 40 mM de H₂O₂ y 0.2 mM de Fe(II) bajó de 2360 a 295 Pt/Co, mientras que al incrementar la dosis de Fe(II) a 0.4 mM de Fe(II) la remoción aumentó hasta el 97%, llegando a un color estimado de 73 Pt/Co. Un incremento de la dosis de Fe(II) superior a 0.4 mM no incrementó significativamente la remoción de color, pero sí la remoción de materia orgánica.

Además, se realizó de la misma forma el estudio del efecto de las reacciones de Fenton en el efluente de la industria 3, donde se utilizaron dosis entre 10 y 30 mM de H₂O₂ y la dosis óptima de hierro se escogió en función de la relación [Fe]/[COT₀], la cual se varió entre 0.01 y 0.15. El pH se mantuvo en 3, dado que el catalizador presenta un mejor rendimiento en dicho valor. A continuación se muestran en la Tabla 8.9 las concentraciones de Fe(II) utilizadas, dado que el COT₀ es de 233 mg/L (19.4 mM).

Tabla 8.9. Relaciones $[\text{Fe}]/[\text{COT}_0]$ y dosis de $\text{Fe}(\text{II})$ aplicadas en el tratamiento de Fenton de la Industria 3.

$[\text{Fe}]/[\text{COT}_0]$	$[\text{Fe}]$ (mM)
0.01	0.36
0.07	1.4
0.14	2.8

En la Tabla 8.16 se muestran los resultados de remoción de COT a las 2 horas del tratamiento de Fenton variando la dosis de $\text{Fe}(\text{II})$ y peróxido de hidrógeno.

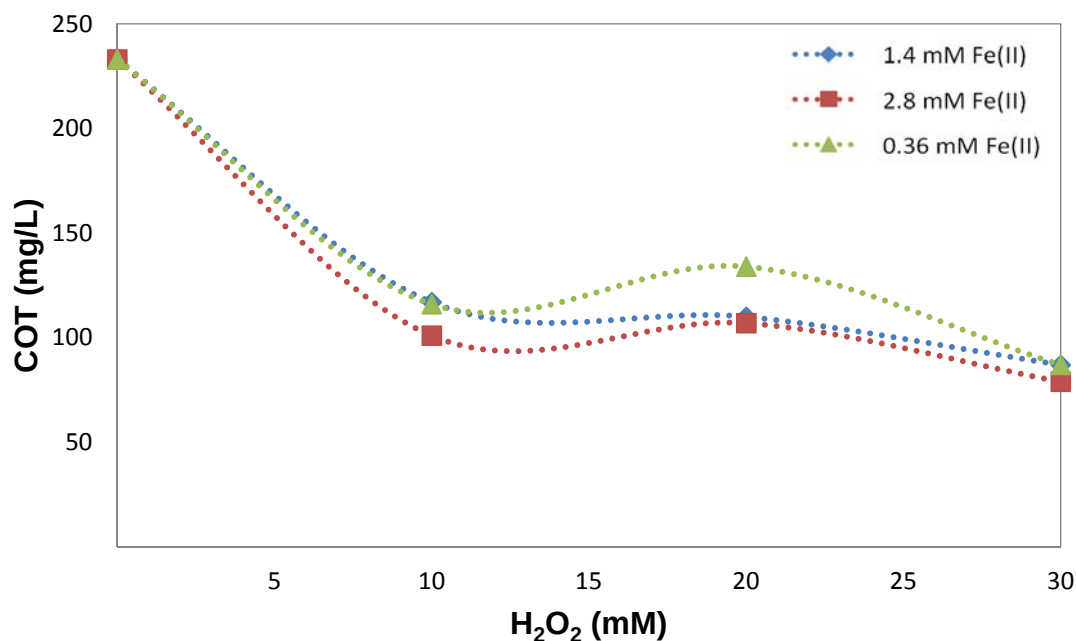


Figura 8.15. Variación del COT luego de 2 horas de reacción aplicando 10, 20 y 30 mM H_2O_2 con 0.36, 1.4 y 2.8 mM $\text{Fe}(\text{II})$; pH 3 y $T=25^\circ\text{C}$. Efluente de la industria 3.

Se observa que al aplicar una dosis de 0.36 mM de $\text{Fe}(\text{II})$ las remociones de COT alcanzan valores entre 57% a 67%, para dosis de peróxido de hidrógeno entre 10 y 30 mM. Sin embargo, al incrementar la dosis de $\text{Fe}(\text{II})$ a 1.4 mM la remoción de COT baja en un rango entre 50% y 63%. Estos resultados sugieren

una dosis óptima de 30 mM de H_2O_2 y 0.36 mM de Fe(II) , sin embargo, teniendo en cuenta el coste del H_2O_2 y el escaso incremento que se observa con 30 mM, la dosis de 10 mM es más recomendable.

En la Figura 8.17 se muestra la cinética de remoción de COT al aplicar dosis de 30 mM de H_2O_2 y variando la dosis de Fe(II) entre 0.36 a 2.8 mM.

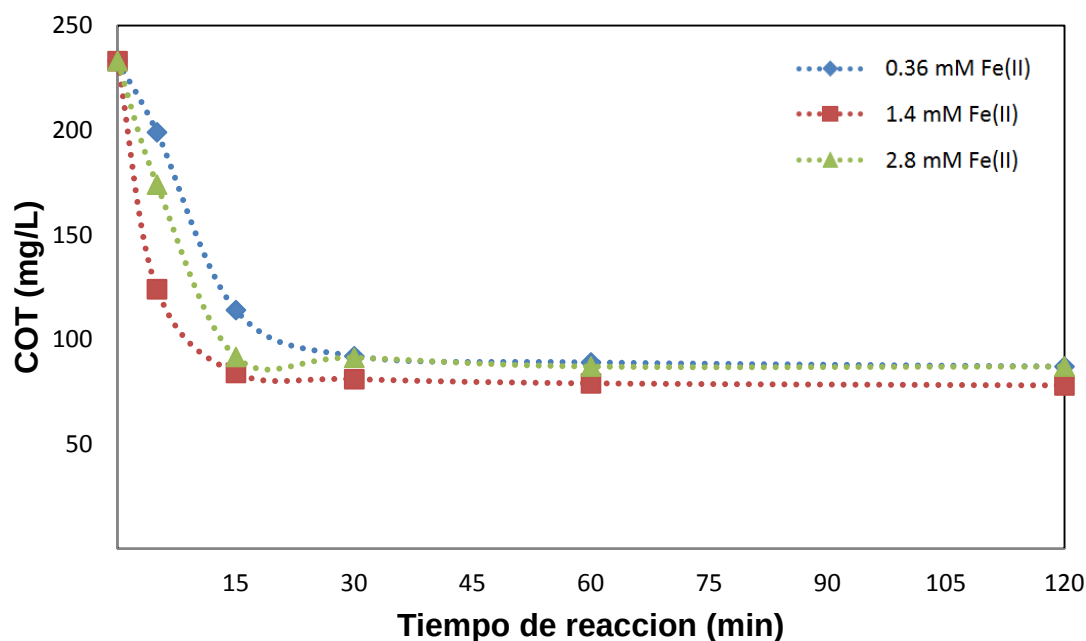


Figura 8.16. Variación del COT durante las reacciones de Fenton aplicando 0.36, 1.4 y 2.8 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 30 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$. Efluente de la industria 3.

Al emplear una dosis de 30 mM de H_2O_2 y 2.8 mM de Fe(II) se alcanza una remoción del 47% del COT a los 5 minutos mientras que en el mismo tiempo empleando 0.36 mM Fe(II) la remoción alcanzada es del 15%. Por otro lado, vale recalcar que la remoción final de COT es similar para todas las dosis de Fe(II) aplicadas. Esto muestra el efecto del Fe(II) en la velocidad de reacción mas no en la eficiencia final de remoción de materia orgánica.

Dado que la cantidad de lodos que se genera al utilizar una dosis de 1.4 mM Fe(II) se duplica al incrementar la dosis a 2.8 mM, no se justifica el incremento de la dosis de Fe(II), además que los resultados de remoción del COT y la DQO no presenta diferencia significativa entre ambas dosis mencionadas. Por lo que la dosis óptima de Fe(II) sería 0.36 mM.

La Figura 8.18 muestra la cinética de decoloración al aplicar una dosis de 10 mM de H₂O₂ y variar la dosis de Fe(II) entre 0.36 y 1.4 mM.

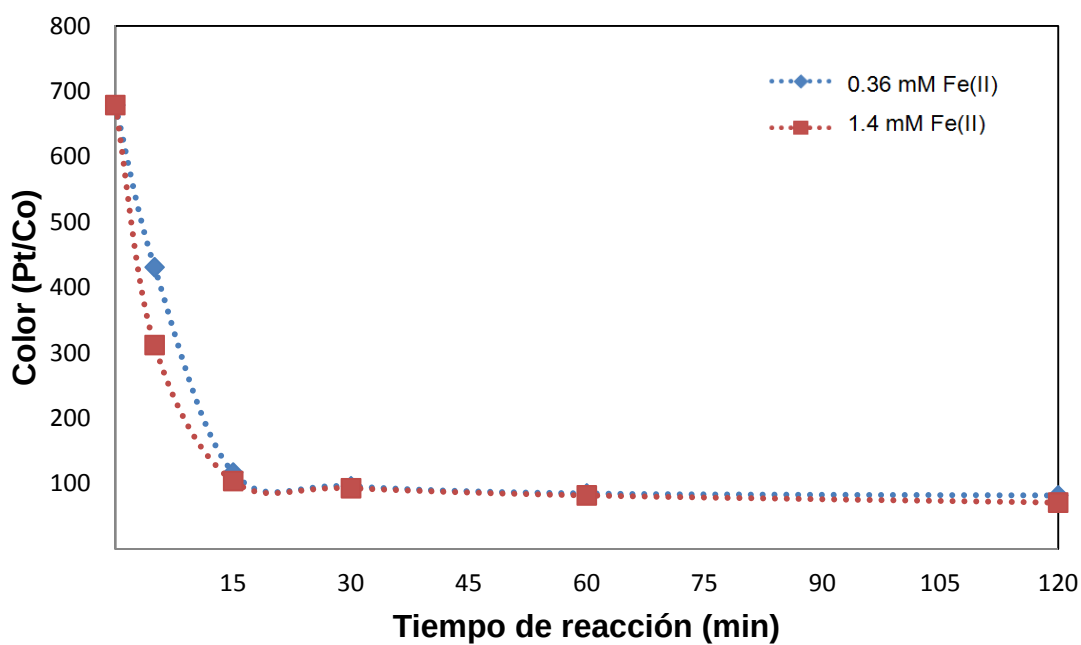


Figura 8.17. Variación del color durante las reacciones de Fenton aplicando 0.36 y 1.4 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 10 mM H₂O₂; pH 3, T=25°C. Efluente de la industria 3.

La remoción de color se alcanza prácticamente a los 15 minutos de reacción, y no se ve mejorada por el incremento de la concentración del catalizador Fe(II). Una mínima dosis de Fe(II) de 0.36 mM, permite remover hasta el 90% de color. Según C. Sahunin *et al.* (2006) [41] se requieren dosis controladas de Fe (II) para obtener una óptima remoción de color, ya que los

compuestos de hierro formados y no precipitados pueden dar al agua un color café-amarillento.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las industrias 2 y 3 con el fin de comparar las remociones de materia orgánica, DQO y color obtenidas a las 2 horas de las reacciones de Fenton (Tabla 8.10).

Tabla 8.10. Eficiencias de remoción obtenidas en el proceso de Fenton aplicado a las industrias 2 y 3.

Muestra	H ₂ O ₂ (mM)	Fe(II) (mM)	Remoción (%)		
			COT	DQO	Color
Industria 2	40	0,2	41	31	88
		0,4	44	31	97
		0,6	45	32	97
		0,8	49	37	98
		2	50	39	98
Industria 3	10	0,36	57	80	90
	20		54	83	91
	30		67	78	91
	10	1,4	50	83	88
	20		53	84	90
	30		63	64	89
	10	2,8	50	84	90
	20		52,0	85	90
	30		63,0	86	90

Si se comparan las remociones tanto de color y materia orgánica alcanzadas utilizando solo peróxido y el proceso de Fenton, se observa que existe una diferencia significativa entre los resultados. El proceso de Fenton permite incrementar en más del 90% la remoción de color y un 20% más la remoción de COT y DQO con respecto a la remoción alcanzada utilizando solo H₂O₂ en el tratamiento del efluente de la industria textil 2. En la industria textil 3, la remoción

de DQO, COT y color se ven incrementadas por el proceso de Fenton con respecto al proceso de foto-Fenton en un 30%, 20% y 30%, respectivamente.

8.5.3. Influencia de la temperatura en las reacciones de Fenton

La temperatura afecta de forma importante la velocidad de las reacciones de oxidación catalíticas. Generalmente se espera que se acelere la degradación de los compuestos orgánicos del efluente, pero esto depende intrínsecamente de la composición del efluente que se está tratando.

Palas *et al.* (2013) [26] estudiaron la cinética de remoción del color en una muestra de agua residual sintética a la que se sometió al proceso de Fenton a variadas temperaturas, y se concluyó que a 70°C la degradación de color aumentaba 45 y 37 puntos porcentuales con respecto a 30°C y 50°C. Bouasla *et al.* [42] determinó que al incrementar la temperatura del proceso de Fenton aplicado a una muestra sintética de tintas, se logra incrementar la velocidad de degradación de color, obteniéndose a 70°C un 82% de remoción de color a los 5 minutos, mientras que a 30°C se logra un 24% en ese mismo tiempo de reacción.

Los resultados del apartado anterior mostraron que el efluente de la industria 3 pueden ser tratados básicamente con el proceso de Fenton a temperatura ambiente utilizando una dosis de 20 mM de H₂O₂ con 0.36 mM de Fe (II), alcanzando de esta forma después de dos horas de reacción valores de DQO y DBO₅ por debajo del límite permisible por la normativa ecuatoriana. Sin embargo, el efluente de la industria 2 después del tratamiento de Fenton a temperatura ambiente no llegó a valores bajos de DQO y DBO₅. La dosis óptima en las que se observó mayor remoción de materia orgánica y color fue 40 mM H₂O₂ y 0.8 mM Fe (II). Por lo que se procedió a estudiar el efecto que tiene el incremento de la temperatura en la eficiencia de remoción de materia orgánica en las aguas residuales de la industria 2.

Se llevaron a cabo las reacciones de Fenton a 30°C, 40°C, 50°C y 60°C, para ello se dispusieron volúmenes de 100 ml de muestra del efluente de la industria 2 en 4 vasos de precipitación, a los que se añadieron 40 mM de H_2O_2 y 0.8 mM de Fe(II) . En la Figura 8.19 se presentan las aguas tratadas después de 2 horas de tratamiento de Fenton a distintas temperaturas de operación.

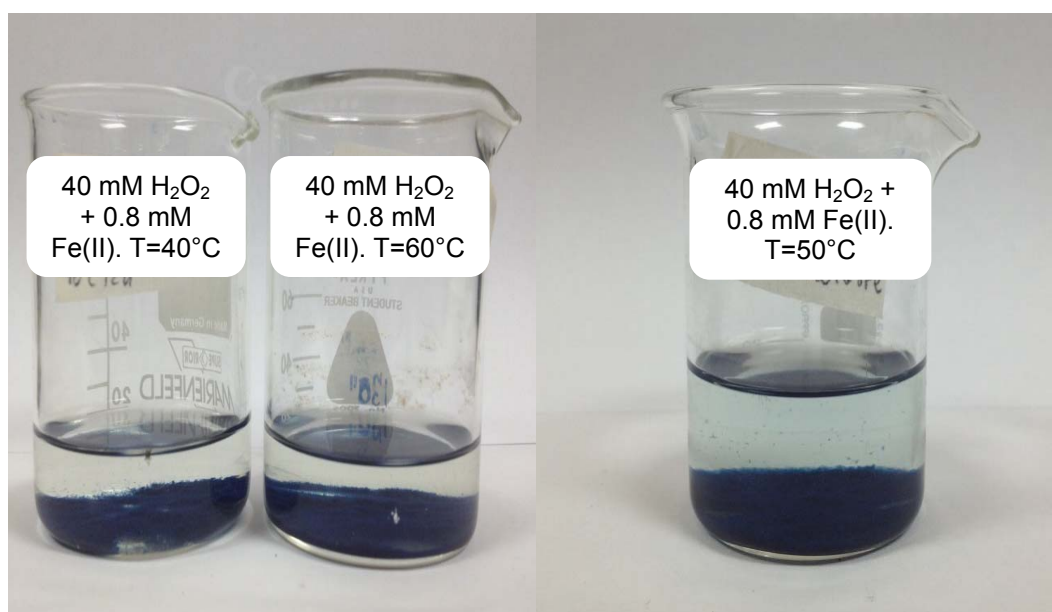


Figura 8.18. Aspecto de muestras luego de 2 horas de reacción aplicando 40 mM H_2O_2 y 0.8 mM Fe(II) ; neutralizado a pH 7, T=40°C, 50°C y 60°C; Efluente de la industria 2.

La Figura 8.20 muestra las remociones del COT y la DQO alcanzadas a las 2 horas de tratamiento de Fenton para las diferentes temperaturas de operación.

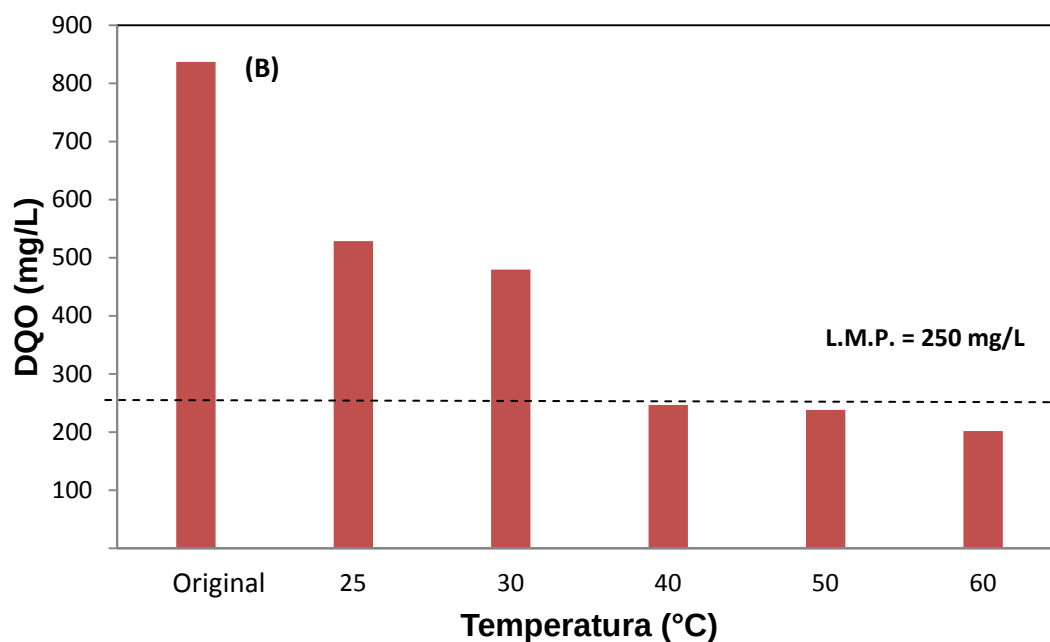
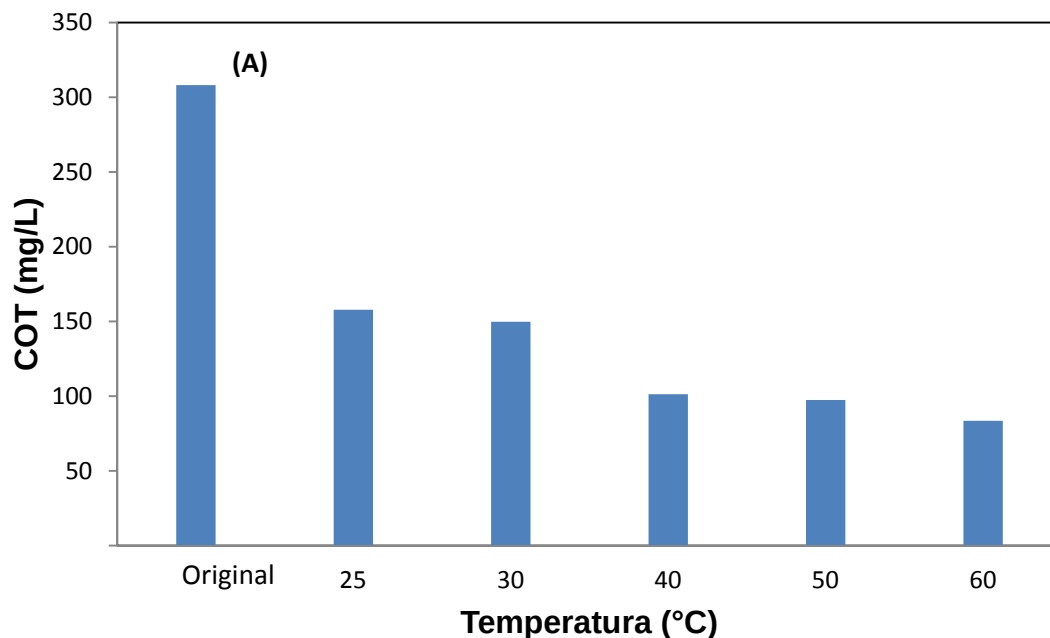


Figura 8.19. Variación del a) COT y la b) DQO luego de 2 horas de reacción aplicando 40 mM H_2O_2 y 0.8 mM Fe (II); pH 3, T=30°C, 40°C, 50°C y 60°C. Efluente de la industria 2.

Se observa que un incremento de la temperatura de 25°C a 40°C aumenta la eficiencia de remoción del COT del 49% al 76%, mientras que al incrementar la

temperatura hasta 60°C la remoción no aumenta de forma significativa. De igual forma ocurre con la DQO que presenta un aumento en 19 puntos porcentuales al incrementar la temperatura de 25°C y a 40°C, sin lograrse mayores eficiencias con temperaturas más altas.

8.5.4. Efecto de los sólidos en suspensión en el proceso de Fenton.

Dado que el efluente de la industria textil presenta un contenido de sólidos en suspensión entre 180 y 300 mg/L, y generalmente este puede interferir con las reacciones de Fenton especialmente con el catalizador Fe (II), fue necesario determinar cómo varía la eficiencia en la remoción de COT al realizar el tratamiento en la muestra original y en una muestra filtrada. Vale recalcar que los resultados obtenidos hasta ahora han sido realizados con las muestras de agua previamente filtradas, sin embargo dado que a nivel industrial este proceso se vuelve costoso es necesario determinar el efecto de la filtración.

Se realizaron dos pruebas utilizando el efluente de la industria 3. Se reguló el pH a 3 en una muestra cruda y al instante se añadieron 100 mM de H₂O₂ y 1,4 mM de Fe (II), con una agitación de 300 mg/L y 70°C. Se tomaron muestras a los 5, 15, 30 y 60 minutos de reacción. Por otro lado, se filtraron 250 ml de la muestra original con un filtro de 0,45 nm para retirar los sólidos en suspensión y a la muestra filtrada se le aplicó el mismo proceso de Fenton, con una previa regulación del pH a 3. La cinética de remoción de COT y DQO para ambas pruebas se muestra en la Figura 8.21.

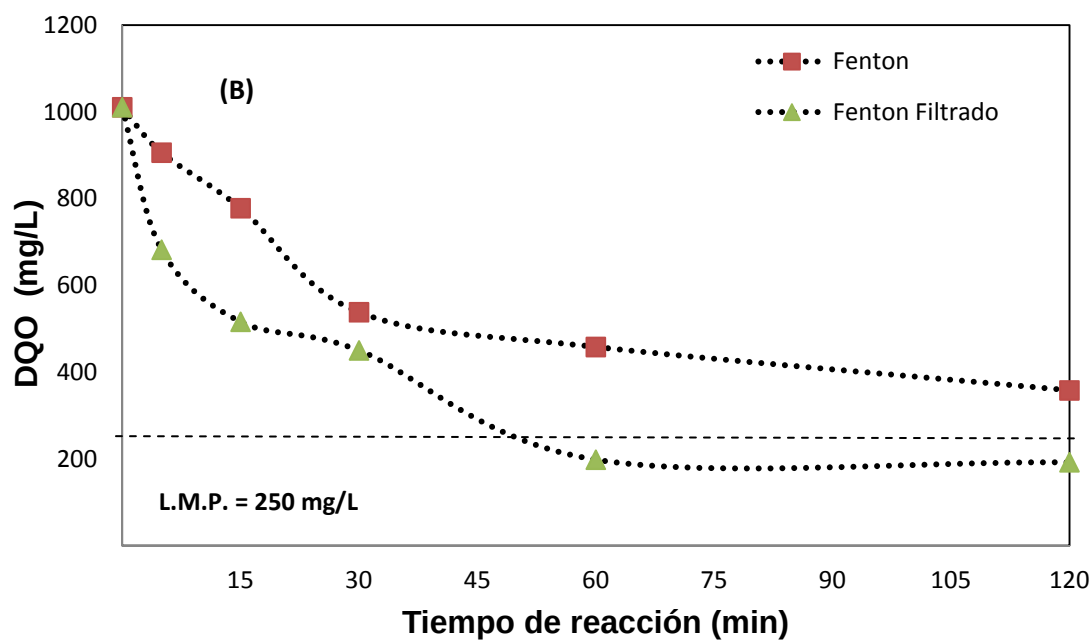
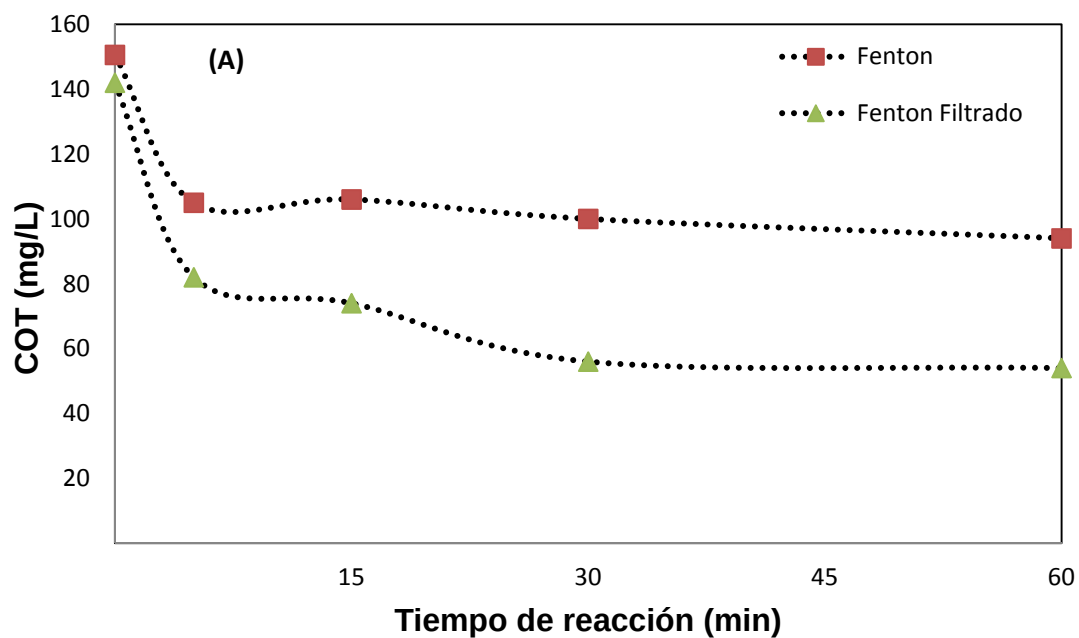


Figura 8.20. Variación del a) COT y la b) DQO durante las reacciones de Fenton aplicando 100 mM H_2O_2 y 1,4 mM Fe(II) empleando agua residual sin filtrar, y filtrada; pH 3, $T = 70^\circ\text{C}$. Efluente de la industria 3.

Los resultados muestran que al realizar el proceso de Fenton con la muestra previamente filtrada se obtiene un 62% de remoción de COT, mientras

que si el efluente no se filtra previamente la remoción de COT alcanza únicamente el 38%. Esto indica que los sólidos en suspensión interfieren en las reacciones de Fenton por lo cual es conveniente filtrar las muestras para optimizar el tratamiento de Fenton. Por otro lado, se midió la toxicidad a la hora del tratamiento y en todos los casos se logró eliminar la toxicidad al cabo de 2 horas de reacción.

Por otro lado, la reducción del DQO durante el proceso de Fenton ocurre durante la primera hora del tratamiento. Para la muestra cruda del efluente textil sin filtrar se obtienen que el DQO se reduce hasta llegar a 358 mg/L; mientras que para el efluente previamente filtrado al aplicar el proceso de Fenton en las condiciones antes mencionadas, se reduce el DQO hasta llegar a 192 mg/L. Estos resultados muestran la importancia de retirar los sólidos en suspensión del efluente de la industria textil antes de aplicar el proceso de Fenton.

8.6. Proceso de foto-Fenton

Estudios realizados por Shyh-Fang Kang *et al.* (2000) [16] mostraron la eficiencia de remoción de color del proceso de foto-Fenton en una muestra de agua residual de una industria textil frente al proceso de Fenton alcanzando alrededor del 40% más de remoción de color en 30 minutos de reacción. Dentro del tratamiento de Fenton se observan diversos factores que están involucrados en la eficiencia del proceso, como la potencia de las lámparas UV. El estudio anterior determinó de la misma forma que a potencias mayores a 64 watts, la remoción de color no mejoraba significativamente por lo que no era necesario aplicar una mayor intensidad.

El proceso de foto-Fenton ha mostrado ser más eficiente en comparación al tratamiento UV/H₂O₂. Estudios realizados anteriormente por Neamtu *et al.* (2003) [40] reportaron que en soluciones acuosas de la tinta comercial RY84, el proceso de foto-Fenton remueve 81.34% de DQO a los 15 minutos, mientras que en un sistema UV/H₂O₂ se obtiene una remoción del 47.77% en ese mismo tiempo. La

reducción del color y del TOC también aumentaron en el estudio indicado por el proceso de foto-Fenton pues se lograron remociones del 97,53% y 49,32%, respectivamente, mientras que aplicando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ se lograron reducciones de 68,9% y 48,3%, respectivamente.

Para el efluente de la industria textil 2, se obtuvo una alta remoción de la materia orgánica y el color al utilizar una dosis de 40 mM de H_2O_2 y 0.8 mM de Fe (II) a 40°C. A efectos comparativos se realizó una prueba utilizando la misma dosis de los reactivos de Fenton, e incorporando la radiación UV (longitud de onda 254 nm) con el fin de determinar si se llegaba a valores similares sin necesidad de incrementar la temperatura de reacción. En la Figura 8.22 se muestra la remoción de COT, DQO y DBO_5 alcanzada al acabo de 2 horas de los diferentes tratamientos.

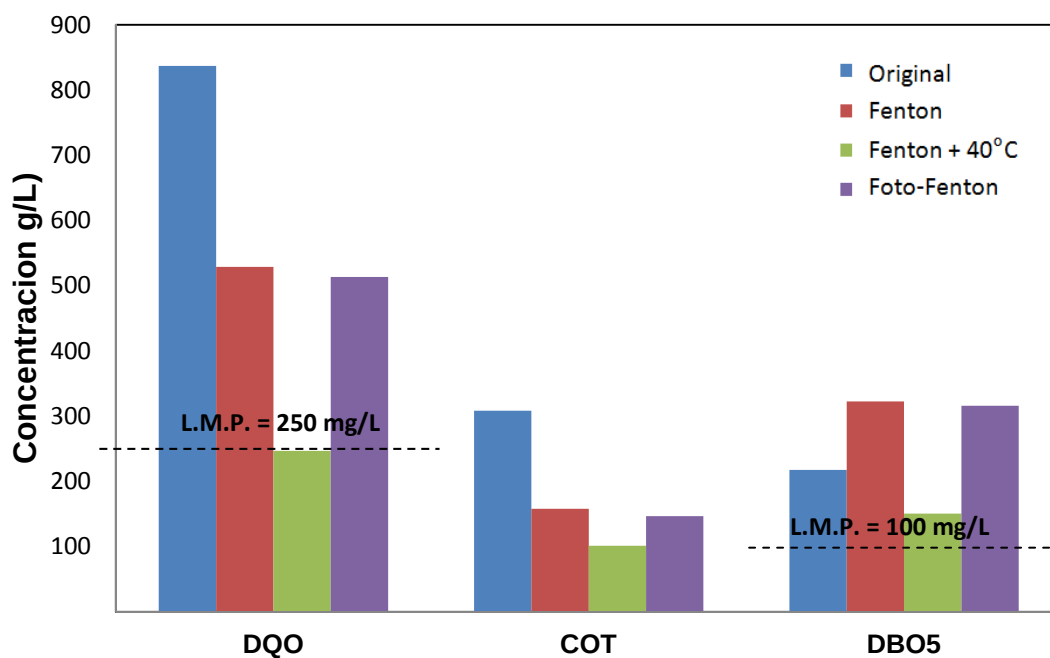


Figura 8.21. Variación de la DQO, el COT y la DBO_5 luego de 2 horas de las reacciones de Fenton ($T=25^\circ\text{C}$), Fenton con temperatura ($T=40^\circ\text{C}$) y foto-Fenton ($T=25^\circ\text{C}$, $\lambda=254\text{ nm}$) aplicando 40 mM H_2O_2 y 0.8 mM Fe (II); pH 3. Efluente de la industria 2.

Se observa que se logra remover el 52% de COT, 39% de la DQO y 98% de color por la aplicación del proceso de foto-Fenton, lo cual no presenta diferencia significativa en la remoción de materia orgánica y color, con respecto al tratamiento de Fenton a temperatura ambiente. Sin embargo, el proceso de Fenton a 40°C muestra remociones del 67% de COT, 70% de DQO y 98% de color, los cual es significativamente mayor a lo alcanzado con el tratamiento de foto-Fenton.

En el estudio de aplicación de foto-Fenton del efluente de la industria 3 se realizaron pruebas variando la dosis de H_2O_2 en 10 mM y 20 mM y manteniendo constante la dosis de Fe (II) de 0.36 mM, dado que estas dosis se tomaron como la dosis óptimas del proceso de Fenton en el apartado 8.5.3. Las pruebas se realizan con el fin de identificar la dosis que permita una remoción aceptable de los contaminantes orgánicos y una cinética óptima de reacción para tratar el efluente de una industria textil 3, por el proceso de foto-Fenton. La longitud de onda utilizada para el proceso de foto-Fenton fue de 254 nm. Las condiciones de pH y temperatura fueron determinadas en secciones anteriores, obteniendo un pH óptimo de operación de 3 y temperatura ambiente (22°C - 27°C / 1 atm). En la Figura 8.23 se observa el sistema utilizado.

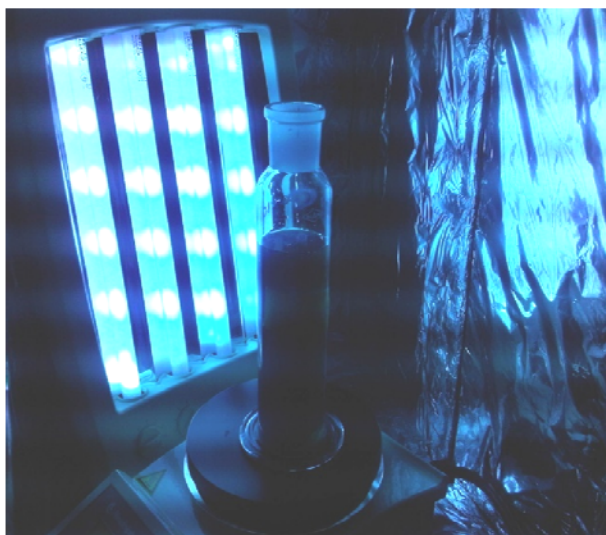
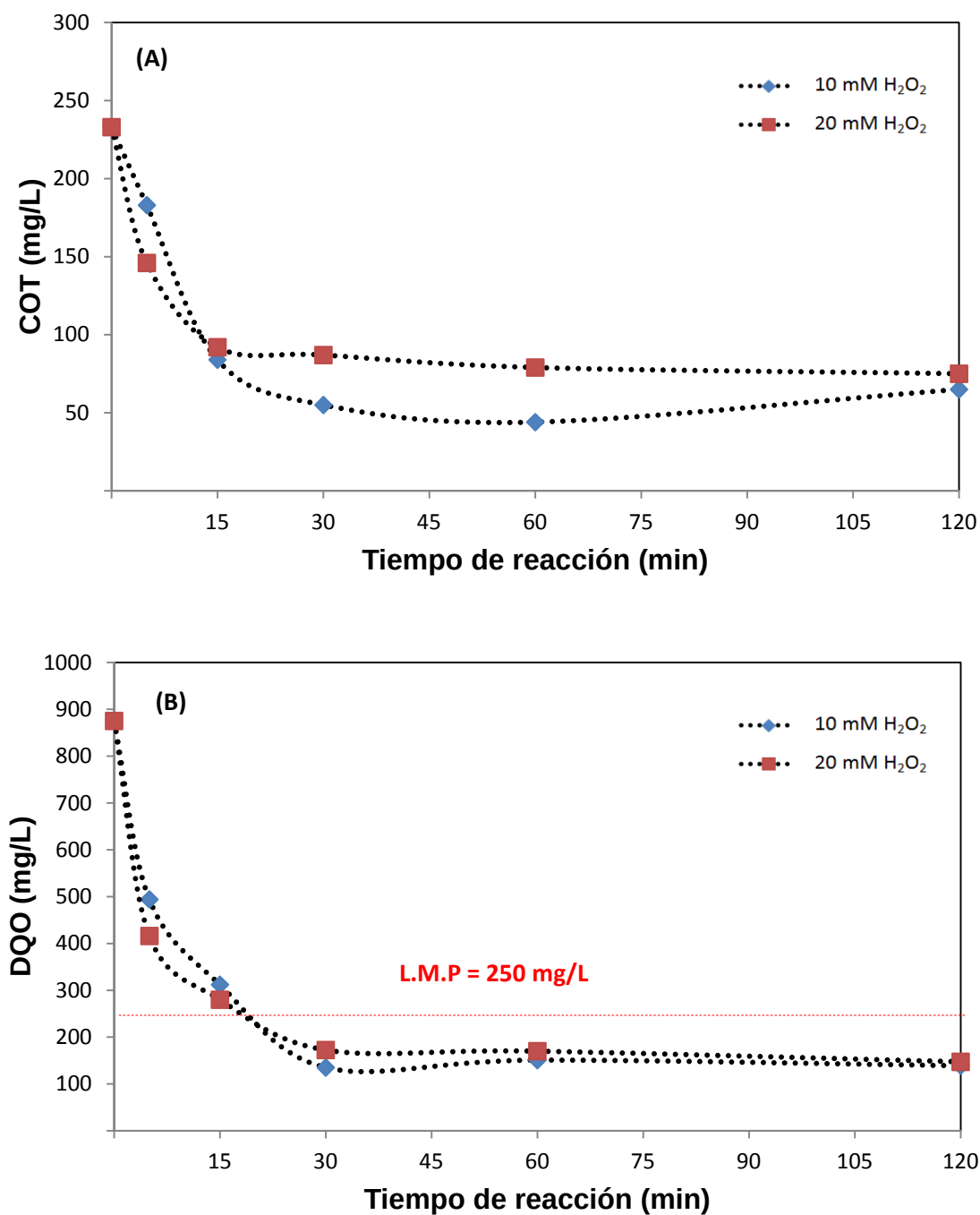


Figura 8.22. Sistema de radiación UV a 254 nm

En la Figura 8.24 se presenta la cinética de remoción de COT, DQO y color al utilizar una dosis de 10 y 20 mM de H_2O_2 manteniendo constante una dosis de 0.36 mM de Fe(II) , a temperatura ambiente y utilizando radiación UV (254 nm).



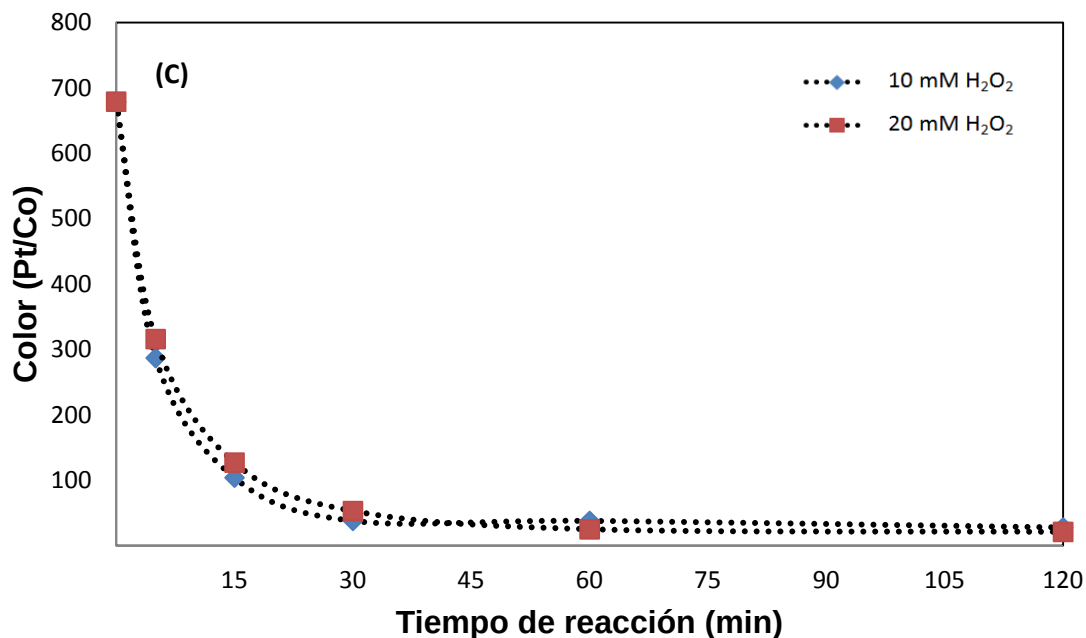


Figura 8.23. Variación del a) COT, la b) DQO y el c) color durante las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 10 y 20 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 0.36 mM Fe (II); pH 3, T=25°C. Efluente de la industria 3.

Se observa que un incremento de la dosis de H₂O₂ de 10 a 20 mM no afecta significativamente en la remoción de materia orgánica a las 2 horas de reacción, sin embargo con menos H₂O₂, la remoción máxima del COT se alcanza a los 30 minutos de reacción, mientras que para la dosis de 20 mM la reacción se vuelve más lenta, alcanzando dicha remoción a las 2 horas de reacción.

Se muestra que tanto la cinética de remoción de la DQO como la eficiencia no se ven afectadas por un aumento de la dosis de H₂O₂. Lo mismo sucede con la decoloración. Se observa que la remoción de color ocurre en los primeros 30 minutos del proceso fotocatalítico, alcanzando valores de remoción superiores al 90%. La eficiencia en la decoloración es independientemente de la dosis aplicada de H₂O₂.

En la Figura 8.25 se muestra la comparación entre la cinética de remoción de color de los procesos de Fenton y foto-Fenton.

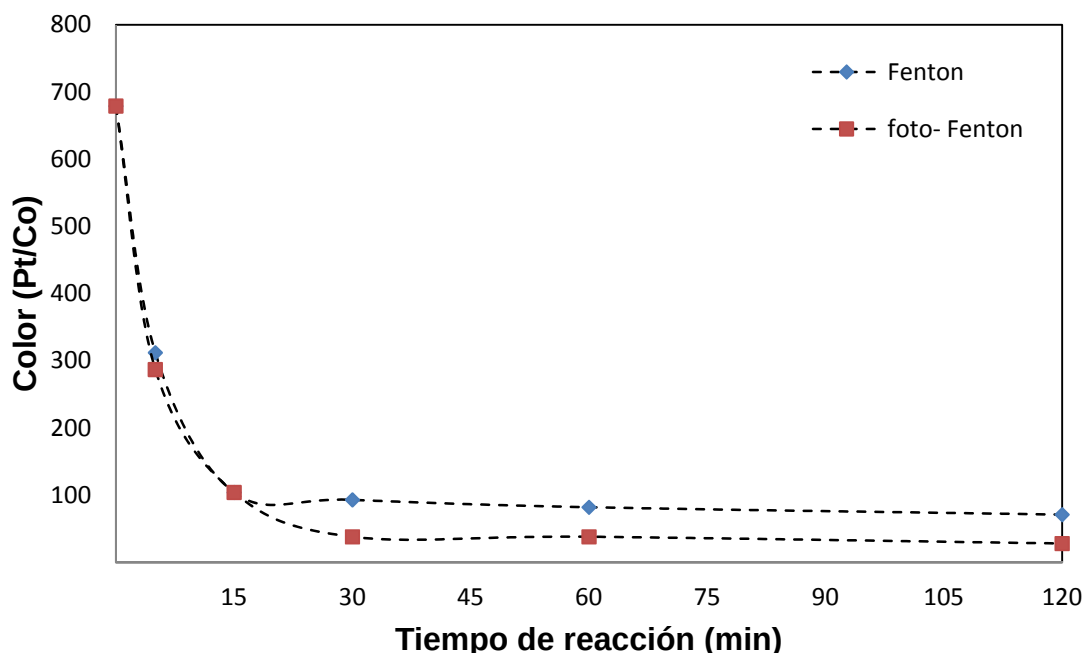


Figura 8.24. Variación del color durante las reacción de Fenton y foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 10 mM H_2O_2 y 0.36 mM Fe (II); pH 3, $T=25^\circ C$. Efluente de la industria 3.

No se observa una diferencia significativa entre el proceso de Fenton y foto-Fenton en la cinética de decoloración durante los primeros 15 minutos de reacción. Sin embargo a partir de los 30 minutos de reacción existe una leve mejora en la remoción de color por el proceso de foto-Fenton.

Se realizaron mediciones del peróxido de hidrógeno al cabo de 2 horas de las reacciones de foto-Fenton, y en términos generales, se obtuvo concentraciones de H_2O_2 menores a 0.9% del original. Este resultado está de acuerdo con los encontrado en la bibliografía que indica que el H_2O_2 residual no debe superar el 1% en la muestra tratada [28]. Esta relación permite determinar que con dosis de 10 mM de H_2O_2 , no existen diferencias significativas en la cantidad de peróxido residual. Por otro lado, específicamente el utilizar una dosis de 20 mM de H_2O_2 y 0.36 mM de Fe (II) se obtiene un remanente de H_2O_2 de menos de 1 mM.

A continuación en la Tabla 8.11 se muestran los resultados obtenidos de los diferentes tratamientos aplicados al efluente de la industria 2, junto con la remoción alcanzada de COT, DQO y color.

Tabla 8.11. Comparación de los tratamientos aplicados a las aguas residuales de la industria textil 2 investigada a las 2 horas de tratamiento.

Tratamiento	Remoción máxima (%)			DBO ₅ /DQO
	DQO	COT	Color	
40 mM + 0,8 mM Fe(II) + UV (254 nm)	39	52	98	0.62
40 mM + 0,8 mM Fe(II) a 40°C	71	67	98	0.61
40 mM + 0,8 mM Fe(II)	39	50	98	0.61
40 mM H ₂ O ₂	31.8	21.9	0	0.42

Se observa en los resultados obtenidos, que el tratamiento de Fenton no presenta una diferencia significativa en los resultados de remoción de COT, DQO y color, así como en el índice de biodegradabilidad alcanzado a las 2 horas de tratamiento, en comparación con el efluente tratado por el proceso de foto-Fenton. Así mismo, se puede evidenciar que la aplicación de solo peróxido de hidrógeno da remociones de materia orgánica por debajo entre el 20 y el 30%. El índice de biodegradabilidad incrementa con los tratamientos de Fenton y foto-Fenton, mientras que al utilizar solo peróxido el aumento de biodegradabilidad es claramente menor.

Con el fin de determinar las mejores condiciones de tratamiento del efluente textil de la industria 3, se realizó una tabla comparativa (Tabla 8.12) tanto de la remoción de color, COT y DQO, en la cual se puede ver como se alcanza una remoción máxima con respecto a los parámetros mencionados en menos de 2 horas. Así mismo se muestra el índice de biodegradabilidad alcanzado a las 2 horas de tratamiento. Es necesario establecer un equilibrio de los parámetros requeridos como la velocidad de reacción, eficiencia y costos del proceso.

Tabla 8.12. Comparación de los tratamientos aplicados a las aguas residuales de la industria textil 3 investigada.

Tratamiento	Remoción máxima por tiempo (%)			DBO ₅ /DQO
	DQO	COT	Color	
10 mM + 0,36 mM Fe(II) + UV (254 nm)	72 en 30 min	71 en 1h	96 en 30 min	0.84
10 mM + 0,36 mM Fe(II)	80 en 30 min	84 en 30 min	90 en 30 min	0.81
10 mM H ₂ O ₂	51.3 en 2 h	26.2 en 2 h	58.7 en 2 h	0.41
20 mM + 0,36 mM Fe(II) + UV (254 nm)	68 en 1h	65 en 30 min	97 en 1 h	0.27
20 mM + 0,36 mM Fe(II)	83 en 2h	82 en 30 min	91 en 30 min	0.35
20 mM H ₂ O ₂	65.5 en 2 h	30.5 en 2 h	64.7 en 2 h	0.65

Al comparar los tratamientos aplicados, se observa que la velocidad de decoloración de la muestra es mayor cuando se aplica el tratamiento de Fenton. No se evidencia el efecto del aumento de la luz UV en la rapidez de remoción tanto de color, DQO y COT. Estudios anteriores que comparan ambos métodos indican que no existe una diferencia significativa entre los procesos de Fenton y foto-Fenton en cuanto a la cinética, la remoción de toxicidad y la remoción del nitrógeno amoniacal [41]. Al mostrar una mayor ventaja el proceso de Fenton es considerado como una alternativa viable en la degradación óptima de la materia orgánica. La dosis óptima que se puede escoger en función de los costos y el desempeño del tratamiento es 10 mM de H₂O₂ y 0.36 mM de Fe (II).

8.7. Biofiltros

La combinación de procesos biológicos para el tratamiento de agua residual con tratamientos avanzados de oxidación suele ser en ocasiones una buena alternativa para reducir los altos costes que implica el uso de los reactivos químicos del proceso de Fenton o foto-Fenton [43, 44], y resolver la poca efectividad que podría resultar al aplicar tratamientos biológicos en aguas residuales con baja biodegradabilidad.

En un estudio realizado en el año 2009 [45], se probó la combinación de un tratamiento biológico empleando un Reactor Discontinuo Secuencial combinado con el proceso de Fenton para descontaminar una muestra de agua residual de la industria textil. Se logra una remoción del COT del 75,40% y DQO del 77,33% antes de aplicar los reactivos de Fenton, y una remoción del 92,20% en COT y 85,60% en DQO posterior a la adición del tratamiento de Fenton.

En el presente trabajo se realizaron pruebas con biofiltros de lecho mineral y orgánico. Para el lecho mineral se tomó la arena, la cual permite retener partículas finas del efluente. Dado que en el apartado anterior se vio la necesidad de filtrar el efluente previo al tratamiento de Fenton, es necesario encontrar un lecho filtrante que permita la remoción de los sólidos de suspensión que interfieren en las reacciones de Fenton. Con el fin de reducir los reactivos de Fenton, y dado que se ha demostrado que el proceso de Fenton permite el incremento de la biodegradabilidad del efluente, se puede combinar el proceso avanzado de oxidación con un proceso biológico que permita remover parte de la materia orgánica. El lecho orgánico para la construcción del filtro biológico fue de triturado (picado) picado de palmera (*Phoenix canariensis*), los mismos que fueron lavados previamente con agua destilada para eliminar el color y la materia orgánica particularmente del picado de palmera. Se colocó muestra de la industria textil a pH natural (7-8) y a pH 3 para el filtro de arena (el cual no contenía bacterias), dado que una reducción de pH favorece a la suspensión de sólidos.

Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 8.13, donde se detalla entre otros parámetros el caudal, la carga hidráulica y la carga orgánica, los cuales se mantuvieron constantes, con el fin de comparar la eficiencia de diferentes lechos.

Tabla 8.13. Condiciones de operación de los filtros biológicos estudiados.

Parámetro	Unidades	Valor
Carga Orgánica	kg DQO/m ³ .dia	34,15
Carga hidráulica	m/h	0,18
Altura de lecho	cm	15
Caudal	l/h	0,5
Área Transversal	cm ²	19,6

Los resultados de toxicidad y COT después de la filtración se muestran en la Tabla 8.14.

Tabla 8.14. Resultados de COT y toxicidad luego de aplicar los diferentes lechos filtrantes a diferentes condiciones de pH. Efluente de la industria 3.

Tratamiento	COT (mg/L)	Toxicidad (%)
Original	160	80,02
Picado con bacterias	358	NT
Arena con bacterias	115	31,71
Arena sin bacterias (pH 3)	76,27	29,83

N.T.= No tóxico.

Se observa que el picado incrementa el COT del efluente debido a la materia orgánica que está liberando el filtro, y por otro lado el color del agua se volvió marrón oscuro. Mientras que con el biofiltro de arena se logra una remoción de materia orgánica de 28% y una remoción de la toxicidad del 60%. Por otro lado, es importante destacar que el filtro de arena no se satura fácilmente pues fue utilizado 4 veces durante dos semanas y daba similares eficiencias de remoción. Además se alcanzó una total remoción de sólidos en suspensión, tanto al utilizar el biofiltro de arena como con el filtro de arena sin bacterias. Esta remoción total de las partículas en suspensión permitiría preparar la muestra para el posterior tratamiento de Fenton para eliminar la toxicidad y el COT remanente. La regulación a pH 3 previo al filtrado por arena sin bacterias incrementó la remoción de COT a 52.5%. Se observó de la misma forma que el pH aumentó luego de la

filtración a 8.3; por lo que se observa que la filtración por arena al pH natural es lo más conveniente. En la Tabla 8.15 se observa los resultados de aplicar el proceso de Fenton al efluente previamente tratado con arena.

Tabla 8.15. Resultados de COT, toxicidad, DQO y DBO₅ luego de aplicar los diferentes lechos filtrantes a diferentes condiciones de pH. Efluente de la industria 3.

Tratamiento	COT (mg/L)	Toxicidad (%)
Original	160	80,02
pH 3	94	80,02
Arena	76,27	29,83
Arena + Fenton: 50 mM H ₂ O ₂ + 0,7 mM Fe(II)	10	NT

Los resultados muestran que el filtro de arena puede ser considerado un pre-tratamiento para el proceso de Fenton de los efluentes de la industria textil. Además, este pre-tratamiento permitió incrementar la remoción de materia orgánica en un 45%, con respecto al tratamiento de Fenton a temperatura ambiente aplicado al efluente de la industria 2. De la misma forma se alcanzan valores de remoción de materia orgánica superiores al aplicar el proceso de Fenton a temperatura ambiente, sin necesidad de incrementar la temperatura a 40°C como se realizó en el apartado anterior.

El peróxido de hidrógeno residual obtenido en las reacciones de Fenton aplicado a la muestra de la industria textil previamente filtrado por arena fue de 2.03 mM de H₂O₂, lo cual muestra un consumo del reactivo oxidante del 95%.

8.8. Análisis de los lodos generados

8.8.1. Análisis de corrosión de los lodos

La cantidad de lodos generados por el proceso de Fenton con 40 mM de peróxido y 0.8 mM de Fe (II) luego de neutralizar la muestra tratada fue 0.03 m³ de lodos/m³ de agua tratada. El color que se obtuvo de lodos es de azul oscuro. Se realizó los ensayos en el laboratorio para el análisis de los lodos del efluente de la

industria 2 para lo cual se colocaron aproximadamente 140 ml de lodos en envases de plástico y vidrio dejándolos reposar por 4 días a temperatura ambiente.

Tabla 8.16. Ensayos de corrosividad en lodos generados en las reacciones de Fenton del efluente de la industria 3.

	Cobre	Zinc	Hierro
Masa Inicial	29.2462	12.7379	10.6295
Masa Final	29.2392	12.7202	10.6044
Superficie de la placa (cm²)	23.64	34.2	23.76
Densidad del metal (g/cm³)	8960	7140	7870
Volumen (cm³)	140	140	140
Tiempo (h)	96	96	96
Velocidad de corrosión (mm/año)	0,00002	0.000001	0.00008

A continuación se muestran las placas de cobre, zinc y hierro antes y después de la prueba. Se observa un cambio en algunas de las placas, debido al tiempo que permanecieron sumergidas en las muestras. Pero en general no se vio mayor cambio con respecto a la textura de la placa, de la misma forma se aprecia este resultado en el cambio de masa presentados en la Tabla 8.17.

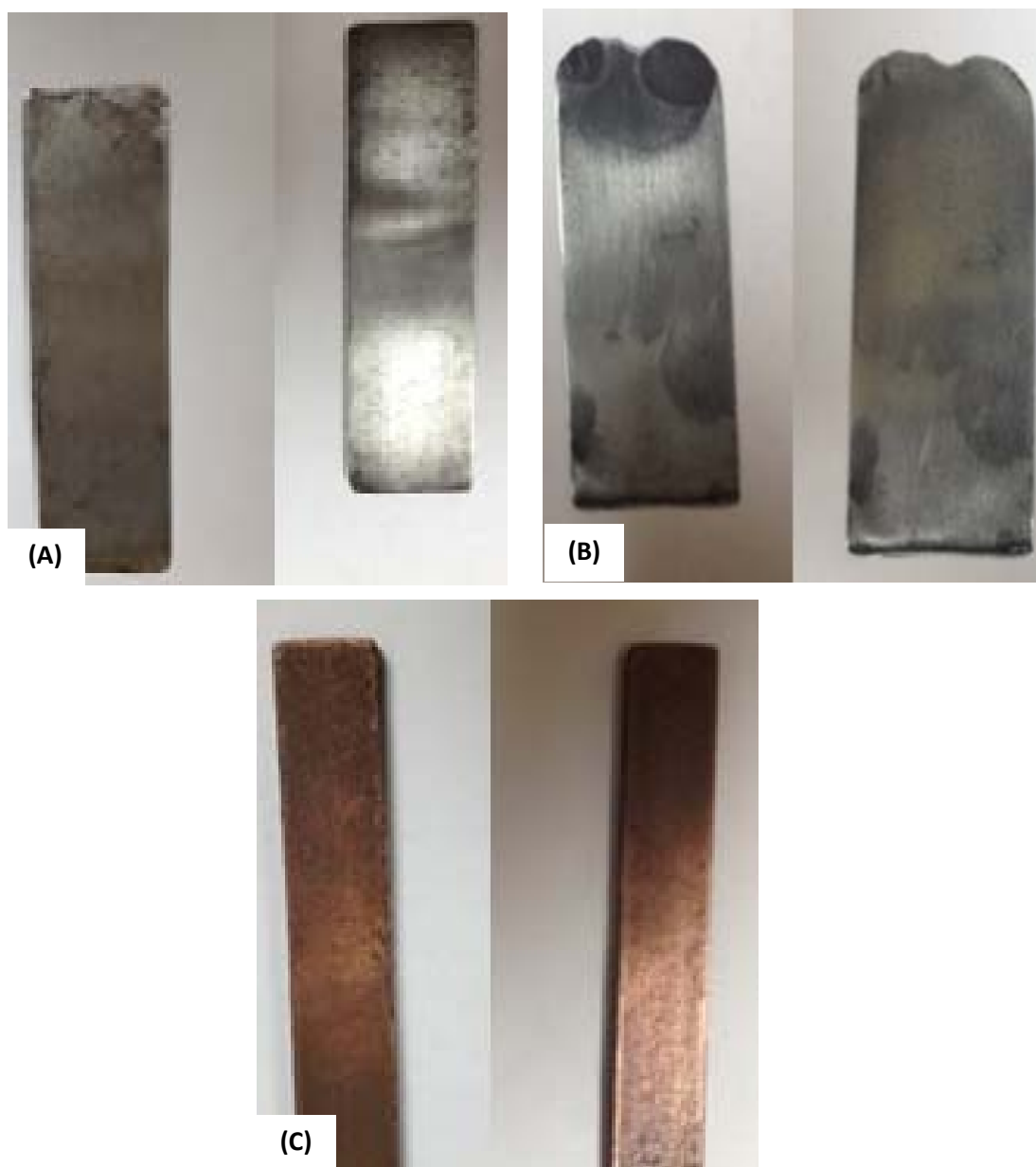


Figura 8.25. Aspecto de las láminas empleadas en la prueba de corrosividad: a) cobre, b) zinc, y c) hierro; antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo con lodos generados en las reacciones de Fenton. Efluente de la industria 3.

Este ensayo de corrosividad también se aplicó a los lodos que actualmente son generados en la industria textil estudiada, luego del tratamiento de coagulación-floculación con policloruro de aluminio. A diferencia del obtenido en los ensayos de laboratorios, estos presentaban una apariencia más pastosa, con

un nivel más bajo de humedad. De la misma forma que en el ensayo anterior se trabajó con 140 ml en envases de plástico y vidrio a temperatura ambiente, dejando las placas reposar durante 4 días.

Tabla 8.17. Ensayos de corrosividad de lodos generados en el tratamiento actual del efluente de la industria 3.

	Cobre	Zinc	Hierro
Masa Inicial	26.2270	23.7659	14.5619
Masa Final	26.2139	23.5878	14.4962
Superficie de la placa (cm²)	23,44	65,12	55,88
Densidad del metal (g/cm³)	8960	7140	7870
Volumen (cm³)	140	140	140
Tiempo (h)	96	96	96
Velocidad de corrosión (mm/año)	0,00002	0.000001	0.00008

A continuación se muestra las placas de cobre, zinc y hierro antes y después de la prueba. Se mostró un cambio en algunas de las placas, debido al tiempo que permanecieron sumergidas en las muestras. Pero en general no se vio mayor cambio con respecto a la textura de la placa, de la misma forma se aprecia este resultado en el cambio de masa presentados en la Tabla 8.17.

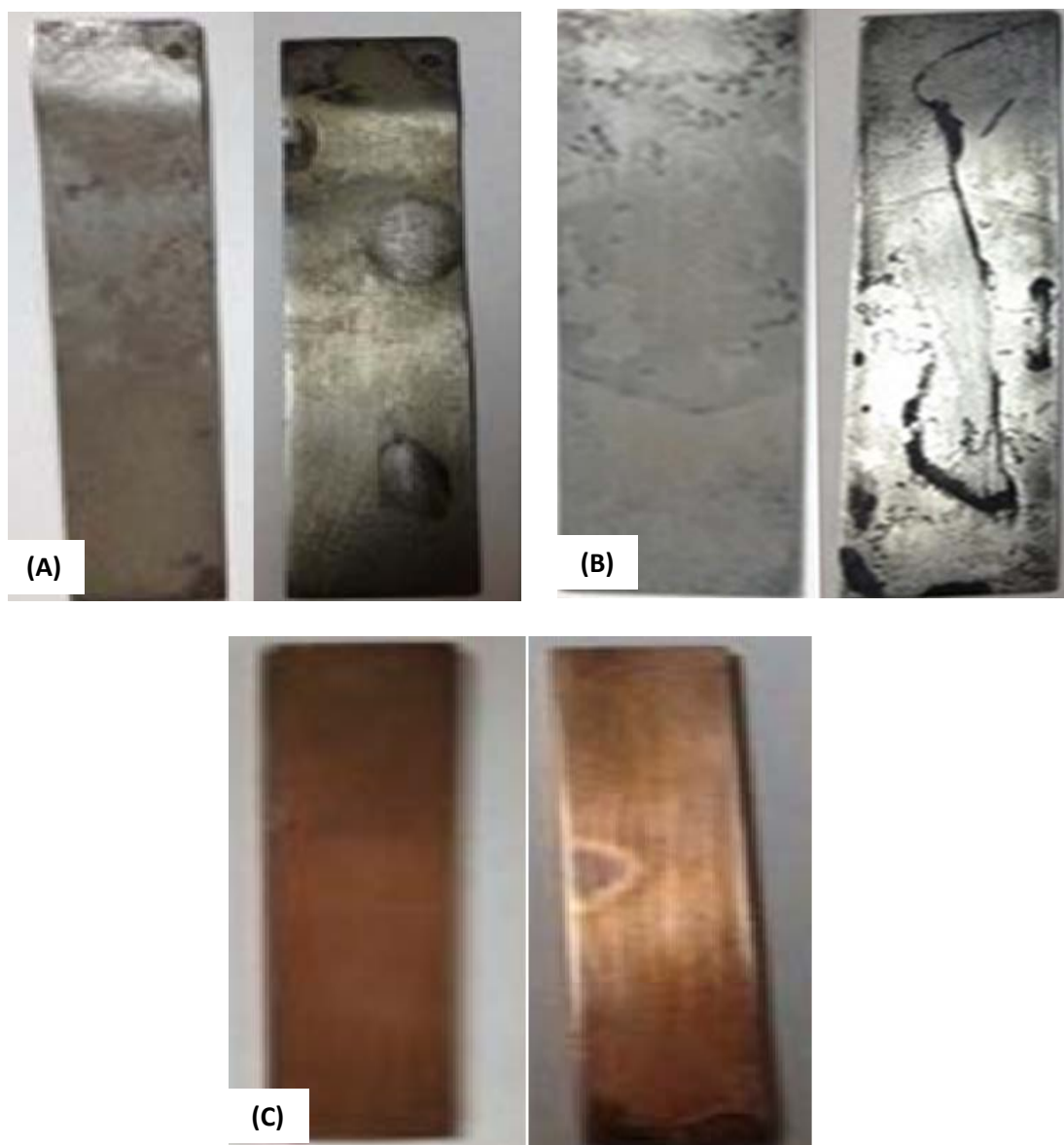


Figura 8.26. Aspecto de las láminas empleadas en la prueba de corrosividad: a) cobre, b) zinc, y c) hierro; antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo con lodos generados por el tratamiento de floculación y coagulación del efluente de la industria 3.

8.8.2. Análisis de reactividad de lodos

Se realizaron pruebas con el lodo generado en las reacciones de Fenton de la industria 2 investigada. Se tomó un 1 gramo de cada muestra y se lo colocó en

dos vidrios reloj por separado. Se añadió 1 ml de NaOH 1M y 1 ml de H₂SO₄ 1M tal como se muestra en la Figura 8.28.

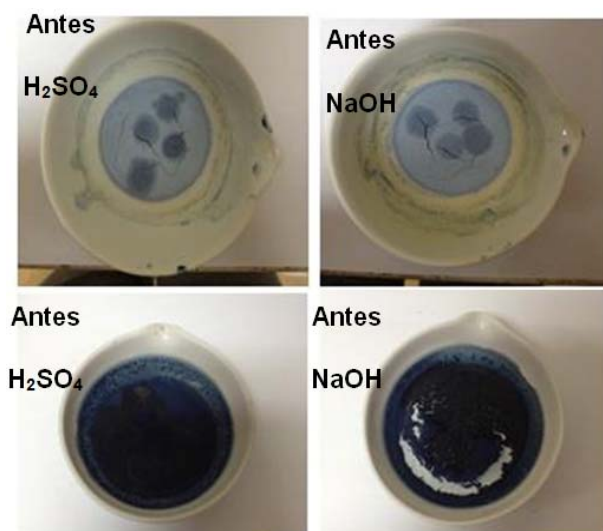


Figura 8.27. Lodos generados en las reacciones de Fenton (40 mM H₂O₂ + 0.8 mM Fe (II) a 40°C) durante la prueba de reactividad: a) antes y b) después de agregar NaOH y H₂SO₄. Efluente de la industria 3.

Se observó burbujeo cuando el lodo generado por la decantación entró en contacto con el ácido, sin embargo al estar en contacto con la base el líquido no reaccionó. No se observa desprendimiento de vapores, ni humos.

De la misma forma que en las pruebas anteriores, también se muestran las reacciones que se produjeron al momento de tratar con los lodos de fábrica, se agregó 1 gramo de muestra y 1ml tanto de H₂SO₄ como de NaOH 1M para ver resultados.

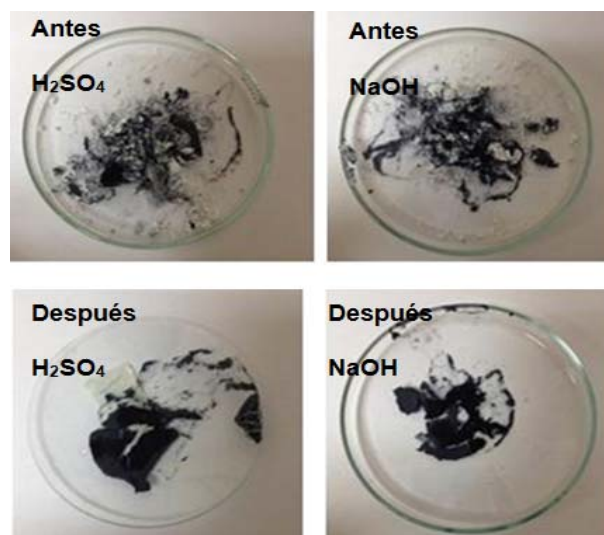


Figura 8.28. Lodos generados en el tratamiento actual convencional de la industria textil investigada durante la prueba de reactividad: a) antes y b) después de agregar NaOH y H₂SO₄. Efluente de la industria 3.

Al agregar H₂SO₄ y NaOH a las muestras de lodos no se observó mucho cambio en la textura de la muestra, pero al tratarla con cal se observa cómo se veía un ligero craqueo en la muestra. Este fue mucho más notorio al momento de agregar ácido sulfúrico. Sin embargo tampoco existió desprendimiento de vapores ni humos. Se observa después del análisis que los lodos tanto del efluente general como los generados después del tratamiento de Fenton no presentan reactividad.

8.8.3. Toxicidad de los lodos

En la Figura 8.30 se muestra el EC₅₀ de los lodos generados por el proceso Fenton en condiciones óptimas de la industria 3.

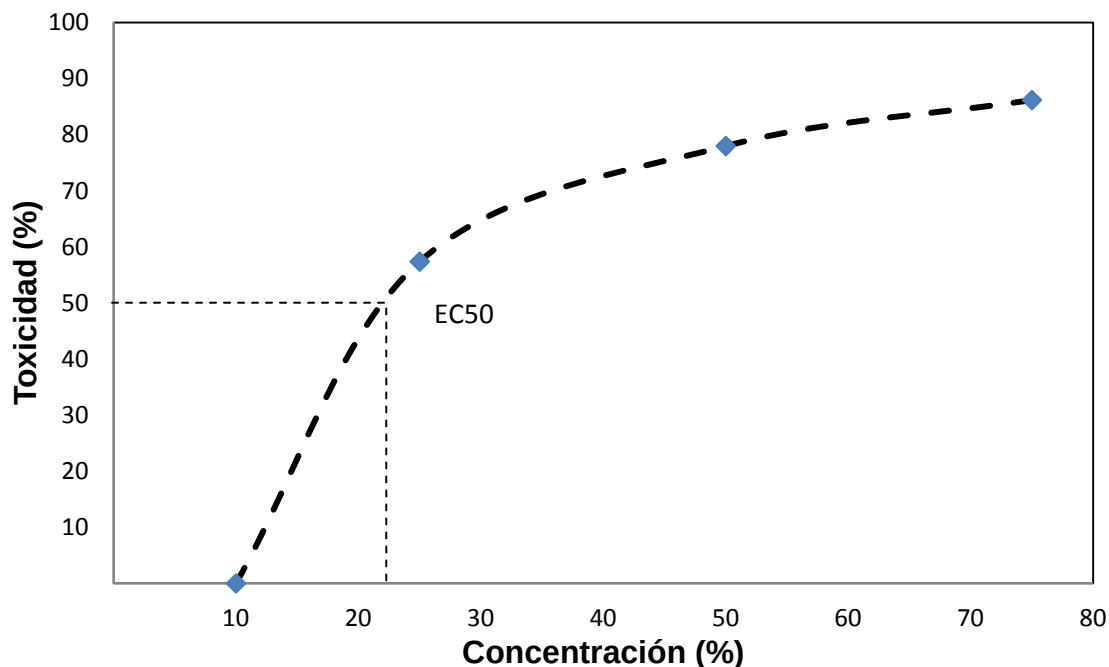


Figura 8.29. EC50 de los lodos generados por el proceso Fenton aplicado al efluente de la industria 3.

Los lodos mostraron ser tóxicos con un EC50 del 22% de concentración. Sin embargo, los lodos mostraron ser no inflamables, y no explosivos.

8.8.4. Observación del IR de los lodos del efluente y los generados por el tratamiento de Fenton

A continuación se procedió a realizar pastillas con KBr para analizar los lodos generados por el proceso de Fenton de la industria 3 investigada, y compararlos con los lodos obtenidos por decantación del mismo efluente. El espectro IR podrá mostrar que compuestos orgánicos se está generando por el tratamiento de Fenton y está siendo precipitados. En la Figura 8.30 se observan las pastillas producidas con los lodos.



Figura 8.29. Pastillas con KBr para ser observadas en el IR.

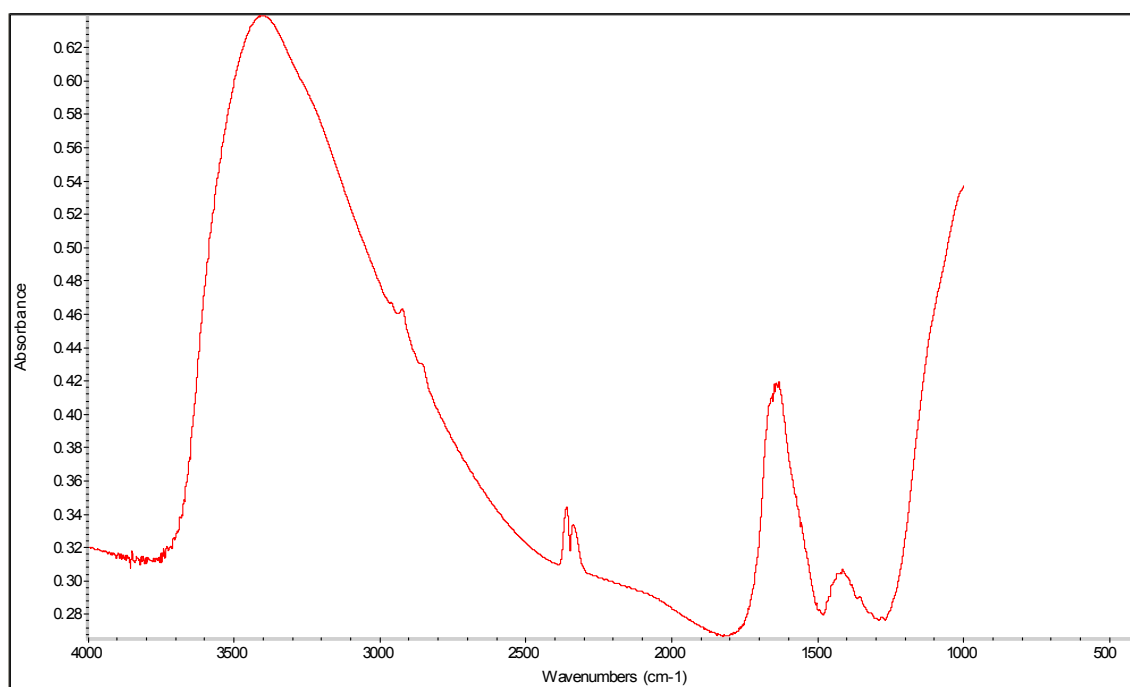


Figura 8.30. Análisis del IR de los lodos del efluente de textil 3.

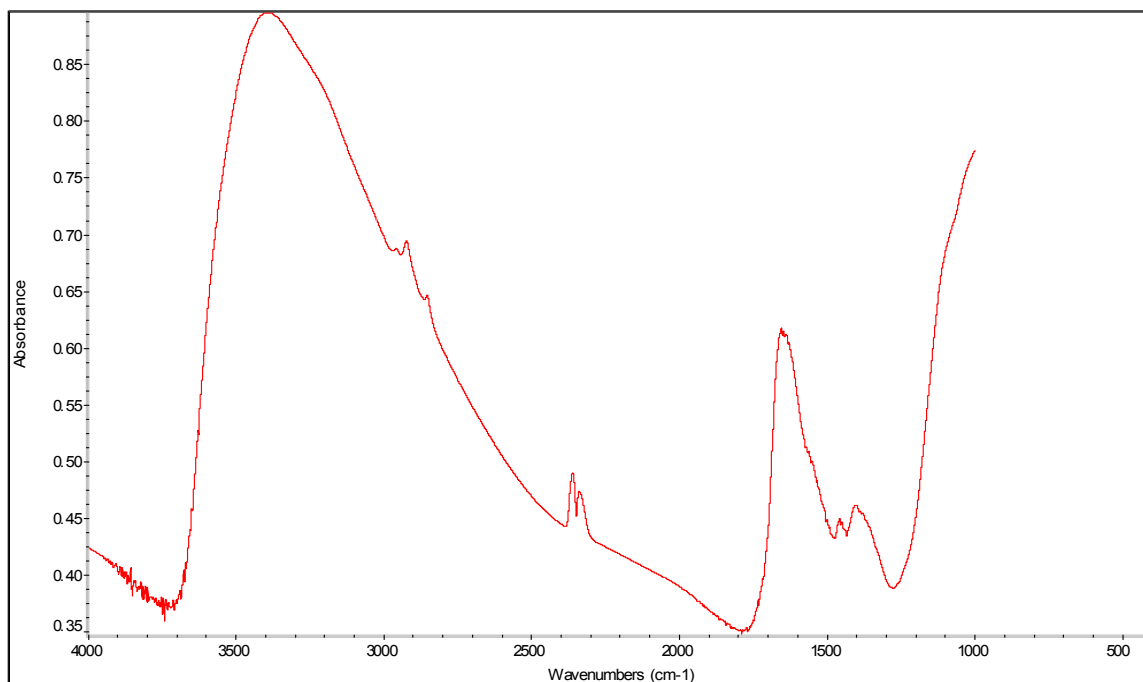


Figura 8.31. Análisis IR a los lodos generados por el proceso de Fenton aplicado a la industria textil 3.

Tal como se puede observar del análisis de ambos espectros la banda que se observa entre 1500 y 1300 cm^{-1} es diferente después del tratamiento de Fenton, lo que indica que el lodo generado es de diferente naturaleza.

8.9. Propuesta del sistema de tratamiento

La industria textil labora en jornadas de 8 horas por día y en turnos rotativos en 24 horas. En una jornada de 8 horas generalmente descarga 18 m^3 y en 24 horas aproximadamente 43.2 m^3 de aguas residuales.

En base a los resultados obtenidos en este estudio tanto de la industria 2 y 3, el proceso de Fenton es óptimo empleando concentraciones entre 10 y 40 mM de H_2O_2 y Fe (II) entre 0.36 y 0.8 mM, se hicieron también agregados de ácidos y bases a la reacción con el objetivo de regular el pH. El tratamiento de foto-Fenton también se llevó a cabo utilizando los mismos materiales, la diferencia radica en que al tratarse de un proceso Fotoquímico, se lleva a cabo la exposición de la

muestra de agua a radiación UV, lo que demanda costes en energía eléctrica. Considerando un volumen de descarga promedio de 16 m³ el coste de operación variaría empleando concentraciones desde 10 a 40 mM de agente oxidante (Tabla 8.18).

Para la determinación del coste por aplicación de radiación UV se emplea el parámetro EE/O (Electrical Energy per order) dado por la Ec. 3 [47].

$$EE/O = \frac{P \times t}{60 \times V \times \log\left(\frac{C_o}{C}\right)} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde P es la potencia de la lámpara, t es el tiempo de exposición, V es el volumen de la muestra, Co es la Concentración de materia orgánica inicial, C es la Concentración de materia orgánica final. Se considera un volumen de agua tratada en cada experimento de 0,25 litros y el uso de 4 lámparas de UV de 16 Watts c/u en los tratamientos de foto-Fenton efectuados a 254 nm y 15 Watts c/u al utilizar lámparas de 365 nm.

Tabla 8.18. Estimación de costes de operación para la industria textil.

Proceso	Industria	Dosis	Remoción COT (%)	USD/m ³
Solo H ₂ O ₂	3	10 mM H ₂ O ₂	26.2	0,70
	3	20 mM H ₂ O ₂	30.5	1,40
Fenton	2	40 mM H ₂ O ₂	21.9	2,80
	3	10 mM H ₂ O ₂ + 0.36 mM Fe(II)	84	0,76
	3	20 mM H ₂ O ₂ + 0.36 mM Fe(II)	82	1,46
	2	40 mM H ₂ O ₂ + 0.8 mM Fe(II)	50	2,92
Fenton a 40°C	2	40 mM H ₂ O ₂ + 0.8 mM Fe(II)	67	3,99
	3	10 mM H ₂ O ₂ + 0.36 mM Fe(II)	71	2,70
Foto-Fenton (60 W)	2	40 mM H ₂ O ₂ + 0.8 mM Fe(II)	52	4,92
	2	Filtro de arena + 40 mM H ₂ O ₂	95	2,92

lecho mineral	+ 0.8 mM Fe(II)
+ Fenton	

*Calculado a partir del valor de USD/kWh [48]

El método actual aplicado para el tratamiento de las aguas residuales generadas en la industria 1 es el de coagulación–floculación empleando policloruro de aluminio, el cual logra reducir los niveles de coloración hasta en 90%, sin embargo, los valores de DQO y DBO₅ no logran ser reducidos hasta los valores requeridos por la ley ambiental ecuatoriana. El costo de operación del sistema actual de tratamiento está en alrededor de \$3.35/m³ de agua tratada, este valor incluye el costo energético, la amortización de la planta y el costo de los químicos para el tratamiento. En este estudio el coste del tratamiento es de \$2.92/m³ para la combinación del tratamiento de filtro de arena con el proceso de Fenton que es ligeramente inferior al del sistema actual, pero sí alcanza los objetivos fijados por la normativa.

8.10. Conclusiones

En el efluente de la industria textil 3 se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se evidenció que al ajustar el pH a 3 como tratamiento previo a las reacciones de Fenton, se consigue suspender una mayor cantidad de materia la cual se comprobó que producen interferencia en el desarrollo de las reacciones de Fenton.
- La arena como lecho filtrante permitió remover los sólidos suspendidos del efluente, y con esto reducir la toxicidad del mismo, sin embargo no logró detoxificar el efluente en su totalidad, ni reducir la materia orgánica hasta los límites permisibles. La aplicación del proceso de Fenton posterior a la filtración permitió degradar totalmente los compuestos tóxicos y obtener

finalmente un valor de la DQO y DBO₅ por debajo de límite máximo permisible por la normativa ecuatoriana.

- El tratamiento de Fenton con 10 mM H₂O₂ y 0.36 mM FeSO₄ logró reducir los niveles de DQO, COT y color en 80%, 84% y 90%, respectivamente, en tan solo 30 minutos. Las remociones alcanzadas con el proceso de foto-Fenton no se diferencian significativamente de los logrados con el de Fenton.

En el efluente de la industria textil 2 se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El tratamiento de oxidación con solo peróxido de hidrógeno aplicado en el efluente no permitió remover el color del efluente, mientras que tanto el tratamiento de Fenton y foto-Fenton lograron reducir el color en un 98%.
- El proceso de Fenton a 40 °C mostró ser más eficiente en la decoloración y mineralización de los compuestos del efluente en comparación con el proceso de foto-Fenton a dosis de 40 mM H₂O₂ y 0.8 mM Fe (II); logrando reducir los niveles de DQO y COT hasta 71% y 98% respectivamente.
- Los lodos generados por el proceso de Fenton aplicado no son corrosivos, ni reactivos, ni explosivos. Y el volumen generado de lodos por el proceso de Fenton son 80% menos en volumen que los lodos generados por tratamientos convencionales, como el de coagulación y floculación.

En términos generales, se encontró que tanto para el efluente de la industria textil 2 y 3 el agua residual tratada se vuelve altamente biodegradable al ser tratada tanto por el proceso de Fenton como foto-Fenton, más el uso de solo peróxido de hidrógeno aumenta la biodegradabilidad únicamente hasta 0.4, el cual es un nivel que aun se considera poco biodegradable.

A pesar del costo elevado del peróxido de hidrógeno, el proceso de Fenton es capaz de realizar procesos de detoxificación, decoloración, y oxidación de la materia orgánica más económicos que los obtenidos por medio de métodos convencionales de tratamiento, como el de floculación y coagulación.

8.11. Bibliografía

- [1]. Mansilla, H. D., Lizama, C., Gutarra, A., & Rodríguez, J. (2001). Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. *Ciencia y Tecnología para el Desarrollo*, 13, 285-294.
- [2]. EPA Office of Compliance Sector Notebook, Project: Profile of the Textile Industry. (1997). <http://www.clu-in.org/download/toolkit/textilsn.pdf>
- [3]. Bidhendi, G. N., Torabian, A., Ehsani, H., & Razmkhah, N. (2007). Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid. *Iranian J. Environ. Health. Sci. Eng*, 4, 29-36.
- [4]. Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154-168.
- [5]. Ciardelli, G., Corsi, L., & Marcucci, M. (2001). Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 31(2), 189-197.
- [6]. Machenbach, I. (1998). Membrane technology for dyehouse effluent treatment. *Membrane Technology*, Vol 96, 7-10.
- [7]. Treffry-Goatley, K., Buckley, C. A., & Groves, G. R. (1983). Reverse osmosis treatment and reuse of textile dye house effluents. *Desalination*, 47(1), 313-320.
- [8]. Suksaroj, C., Heran, M., Allegre, C., & Persin, F. (2005). Treatment of textile plant effluent by nanofiltration and/or reverse osmosis for water reuse. *Desalination*, 178(1), 333-341.
- [9]. Al-Ghouti, M. A., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. (2003). The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical

- characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, 69(3), 229-238.
- [10]. Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M., & Tabrizi, N. S. (2005). Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and interface Science*, 288(2), 371-376.
 - [11]. Lin, S. H., & Peng, C. F. (1994). Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Research*, 28(2), 277-282.
 - [12]. Vlyssides, A. G., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P. K., & Zorpas, A. A. (2000). Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. *Waste Management*, 20(7), 569-574.
 - [13]. Kim, T. H., Park, C., Lee, J., Shin, E. B., & Kim, S. (2002). Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process—chemical coagulation—electrochemical oxidation). *Water Research*, 36(16), 3979-3988.
 - [14]. Correia, V. M., Stephenson, T., & Judd, S. J. (1994). Characterization of textile wastewaters-a review. *Environmental Technology*, 15(10), 917-929.
 - [15]. Ghoreishi, S. M., & Haghighi, R. (2003). Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chemical Engineering Journal*, 95(1), 163-169.
 - [16]. Kang, S. F., Liao, C. H., & Po, S. T. (2000). Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere*, 41(8), 1287-1294.
 - [17]. Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 409(20), 4141-4166.

- [18]. Freeman, H.M. (1995). Industrial Pollution Prevention Handbook. Environmental Protection Agency, Cincinnati, EE.UU.
- [19]. Consultora Ambiental IssoNatura Cía Ltda. Estudio Expost de Impacto Ambiental realizado a Lasantex. (2012).
- [20]. Kajitvichyanukul, P., & Suntronvipart, N. (2006). Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *Journal of Hazardous Materials*, 138(2), 384-391.
- [21]. Pignatello, J. J., & Sun, Y. (1995). Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Research*, 29(8), 1837-1844.
- [22]. Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association* 9(4), 335-352.
- [23]. de Mattos, I. L., Shiraishi, K. A., Braz, A. D., & Fernandes, J. R. (2003). Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, 26(3), 373-380.
- [24]. Ince, N. H. (1999). "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water Research*, 33(4), 1080-1084.
- [25]. Alnaizy, R., & Akgerman, A. (2000). Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, 4(3), 233-244.
- [26]. Herney-Ramirez, J., Vicente, M. A., & Madeira, L. M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(1), 10-26.
- [27]. Palas, B., Ersoz, G., & Atalay, S. (2013). Fenton Like Oxidation of Procion Red MX-5B Using Metal Impregnated Organic Waste Catalyst. *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, 2, 160-170.

- [28]. Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8(3), 553-597.
- [29]. Yun W., Min-Jung C., & Kyung-Yup H. (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water Research*, 33(5), 1247–1251.
- [30]. Kalra, S., Mohan, S., Sinha, A., & Singh, G. (2011). Advanced Oxidation Processes for Treatment of Textile and Dye Wastewater: A Review. *2nd International Conference on Environmental Science and Development*, 4, 271-275.
- [31]. Agustina, T. E, Ang, H. M. (2012). Decolorization and Mineralization of C.I. Reactive Blue 4 and C.I. Reactive Red 2 by Fenton Oxidation Process. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 3(3), 141.
- [32]. Gulkaya, I., Surucu, G. A., & Dilek, F. B. (2006). Importance of H₂O₂/Fe ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 763-769.
- [33]. Arslan-Alaton, I., Gursoy, B. H., & Schmidt, J. E. (2008). Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, 78(2), 117-130.
- [34]. Kušić, H., Lončarić Božić, A., & Koprivanac, N. (2007). Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization. *Dyes and Pigments*, 74(2), 380-387.
- [35]. Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2005). Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39(13), 3062-3072.
- [36]. Hameed, B. H., & Lee, T. W. (2009). Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 468-472.

- [37]. E. Chamarro, A. Marco, S. Esplugas. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35(4), 1047-1051.
- [38]. J. H. Ramirez, F. J. Maldonado-Hodar, A. F. Perez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C. A. Costa, L. M. Madeira. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 75(3-4), 312–323.
- [39]. C. Bouasla, F. Ismail, M. El-Hadi Samar. (2012). Effects of operator parameters, anions and cations on the degradation of AY99 in an aqueous solution using Fenton's reagent. Optimization and kinetics study. *International Journal of Industrial Chemistry*, 3(15), 1-11.
- [40]. Chantanapha Sahunin, Jittima Kaewboran, Mali Hunsom. (2006). Treatment of Textile Dyeing Wastewater by Photo Oxidation using UV/H₂O₂/Fe²⁺ Reagents. *Science Asia*. 32, 181-186.
- [41]. M. Neamtua, A. Yedilera, I. Siminiceanub, A. Kettrupa. (2003). Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 16. 87–93.
- [42]. Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4141-66.
- [43]. Neamtu, M., Siminiceanu, I., Yediler, A., & Kettrup, A. (2002). Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments*, 53(2), 93-99.
- [44]. Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Rubinelli, A., & Pulgarin, C. (2007). Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186(1), 34-40.

- [45]. García-Montaña J. (2007). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal. Departamento de Química. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.
- [46]. José Blanco Jurado. (2009). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña.
- [47]. Bolton J. R. (2001) Ultraviolet applications handbook, Tercera edición. Bolton Photoscience Inc. Edmonton, Canadá.
- [48]. Consejo Nacional de Electricidad. (2012). Página Web: www.conelec.gob.ec.

CAPÍTULO 9

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON HIDROCARBUROS



9. Tratamiento de aguas contaminadas con hidrocarburos

9.1. Aguas contaminadas con hidrocarburos

Entre los combustibles que se comercializan en el Ecuador, están la gasolina extra, súper y diesel 2. Las estaciones de servicios que se encuentran dentro del país, disponen de tanques de almacenamiento para estos combustibles y como parte de sus actividades, se ha observado que los derrames y fugas de hidrocarburos constituyen las mayores fuentes de contaminación de las aguas freáticas y suelos circundantes. Básicamente, el efluente generado por las actividades propias de una estación de servicio, comprende aguas generadas por la limpieza de patios e islas de la estación, arrastrando restos de combustibles, aceites y detergentes. Además se desarrollan también actividades de aseo personal y uso de las baterías sanitarias. Las aguas de lavado que tienen restos de hidrocarburos descargan a una trampa de grasas de tres o cuatro pasos, donde se separan los hidrocarburos líquidos en su fase no acuosa y ocurre la sedimentación de los lodos. Luego de ésta, las aguas contaminadas con hidrocarburos disueltos se mezclan con las aguas residuales domésticas, alcanzando un caudal de 2-3 m³/día de aguas residuales que se descargan de modo general al sistema de alcantarillado de la población donde se asienta la estación de servicio.

Las aguas contaminadas están básicamente conformadas por residuos solubles de gasolina y diesel, como ya se mencionó. La gasolina está compuesta en alrededor del 70% de una mezcla de hidrocarburos de bajo peso molecular (entre C4 a C10). Estos hidrocarburos abarcan los alifáticos como el butano, pentano e iso-octano, le siguen los cicloalcanos como el ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclono-nano y ciclodecano. Estos compuestos orgánicos en general presentan una solubilidad por debajo de 0.06 mg/L [1]. Sin embargo, los hidrocarburos aromáticos como el benceno,

tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) tienen una solubilidad que llega hasta 1750 mg/L [2] y abarcan aproximadamente el 18% en peso de la gasolina, con una mayor proporción de tolueno [3]. Entre los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) solo se tiene al naftaleno que constituye aproximadamente el 0.5% en peso de la gasolina. En general los HAPs tienen alto peso molecular y elevado punto de ebullición, por lo que no están en grandes cantidades en las gasolinas. Los aditivos químicos que constituyen el 30% restante de la gasolina están los éteres oxigenados como el éter metil-terbutílico (MTBE), éter etil-terbutílico (ETBE), éter metil-teramílico (TAME), éter di-isopropil (DIPE), y alcoholes como el etanol, el cual se encuentra en alrededor de un 5% en gasolinas mejoradas con fines de preservación ambiental [4].

El diesel por su parte está constituido por hidrocarburos entre C10 a C20 y tienen una mayor concentración de cicloalcanos y HAPs a diferencia de la gasolina. La concentración de HAPs está regulada generalmente por debajo del 3% [5]. Las concentraciones de BTEX son bajas (entre 1 a 3%). En general, el diesel es más denso, menos volátil y soluble, y por ende menos móvil que la gasolina. Estos compuestos son los contaminantes más comunes en la industria del petróleo, abarcando las refinerías, sitios de almacenamiento y de distribución, entre los que se cuentan las estaciones de servicio. Es importante destacar que estos compuestos orgánicos mencionados, según la EPA, representan el mayor riesgo por sus efectos en el ambiente y en la salud humana [6].

Como parte de este estudio, se realizaron monitoreos en el punto de descarga del sistema segregado de trampa de grasas de una estación de servicio, así como en pozos de monitoreo destinados a control de derrames en eventos de carga y descarga de combustibles no controladas. Se encontró que aguas con hidrocarburos habían llegado a contaminar el agua subterránea de la zona de emplazamiento de la estación de servicio objeto de estudio.

La Figura 9.1 presenta una descripción general de los puntos donde se generan comúnmente aguas residuales en las estaciones de servicio y de

almacenamiento de combustibles. La estación de servicio estudiada distribuye únicamente diesel y gasolina y opera tal como se indica en la figura.

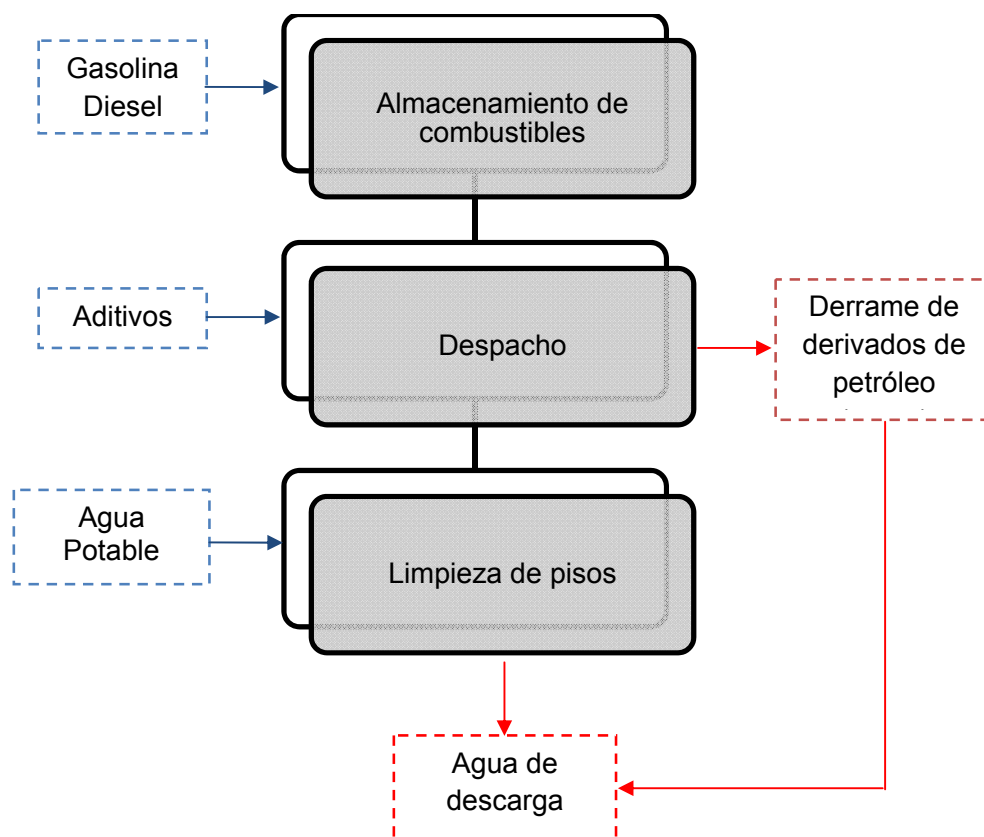


Figura 9.1. Proceso general de la generación de aguas residuales contaminadas con hidrocarburos en una estación comercial de combustibles.

9.2. Tratamientos convencionales utilizados actualmente

Los efluentes generados por las estaciones de almacenamiento y distribución de combustibles como ya se mencionó, están básicamente constituidos por hidrocarburos alifáticos y aromáticos [7]. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos han resultado ser un problema ambiental, dado a que son recalcitrantes, tienen un alto potencial de bioacumulación, en su mayoría son tóxicos, presentando riesgos cancerígenos y mutaciones en los seres humanos [8].

La eliminación de estos compuestos peligrosos por método biológicos ha resultado ser de baja eficiencia por las propiedades mencionadas y porque estos compuestos orgánicos en su mayoría tienen baja solubilidad en agua y estructuras químicas largas. Se han aplicado diversos tratamientos convencionales a los efluentes contaminados con hidrocarburos como el tratamiento con membranas biológicas [9], adsorción por carbón activado [10], coagulación y floculación [11], electrocoagulación [12], y destilación catalítica al vacío [13]. Todos estos tratamientos han resultado ser poco eficientes, y generan compuestos secundarios que deben ser tratados posteriormente, elevando el coste de tratamiento, aparte de que son incapaces de eliminar compuestos tóxicos. Sin embargo, el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) ha mostrado tener el potencial de mineralizar una variedad de compuestos altamente recalcitrantes y tóxicos [14]. La producción de los radicales hidroxilos por las reacciones de Fenton es capaz de degradar compuestos altamente contaminantes como clorofenoles [15], cloro benceno [16], herbicidas [17], formaldehído [18], penta clorofenol [19], trifuralin [20]. Estudios realizados muestran que el radical $\text{OH}\cdot$ puede degradar compuestos como el benceno de forma rápida, formar intermediarios como el radical hydroxycyclohexadienil y posteriormente por la reacción cíclica de Fenton o por agregar O_2 llega a producirse el fenol, siendo la reacción limitante la formación del radical, debido a la baja solubilidad del benceno. Sin embargo la posterior oxidación de fenoles acelera la reacción dado que forma compuestos solubles en agua como los catecoles. Este proceso de transformación sucede de forma muy similar para el tolueno, el cual se oxida para formar isómeros de cresol, los cuales se oxidan en quinonas e hidroquinonas, y finalmente estos últimos se convierten en ácidos carboxílicos y CO_2 [21]. En general se ha observado que se puede mejorar la eficiencia de mineralización, cuando los hidrocarburos aromáticos policíclicos se metabolizan u oxidan en compuestos más polares [22]. Estudios realizados con surfactantes han mostrado que la adición de estas sustancias pueden mejorar la solubilidad de compuestos orgánicos como el DDT y el 1,2,3 tri cloro benceno en solución acuosa [23].

Otros estudios han puesto de manifiesto como que los suelos contaminados con hidrocarburos policíclicos aromáticos pueden ser tratados de manera más eficiente añadiendo los reactivos de Fenton luego de un pretratamiento con surfactantes. Entre los compuestos que se degradaron entre un 30 al 50% están el fenantreno, fluoranteno, y mayor al 80% el criseno y pireno [24].

Otra ventaja que presentan los procesos avanzados de oxidación, que utilizan el $\text{OH}^\cdot$ como reactivo oxidante, es que requieren de una mínima energía y al ser promovidos por catálisis homogénea no requieren de mecanismo para la transferencia de masa durante el tratamiento. Por otro lado, el tiempo de reacción que se requiere para alcanzar altos grados de mineralización es mucho menor que para otros procesos avanzados de oxidación [25].

9.3. Objetivos del capítulo

Se plantea emplear procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de las aguas contaminadas con hidrocarburos en estaciones de servicios, donde se almacena y distribuye combustible, cuyas actividades han provocado contaminación con hidrocarburos en aguas freáticas o en aguas de descarga, específicamente con residuos de diesel y gasolina.

Se emplearon dos muestras sintéticas, una contaminada con diesel y gasolina, simulando una muestra real en su contenido de hidrocarburos y otra muestra que contenía los compuestos BTEX, que pueden presentarse por descargas no controladas de gasolinas aromatizadas, de alto octanaje. Se analizaron el efecto de la aplicación del agente oxidante peróxido de hidrógeno (aplicado solo), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, aplicaciones de reactivos de Fenton y el proceso de foto-Fenton, a fin de determinar el nivel de degradación de los hidrocarburos.

Paralelamente el mismo procedimiento será efectuado con muestras reales obtenidas de los pozos de monitoreo de una estación de servicio a fin de verificar

si la aplicación de procesos avanzados de oxidación puede ser eficiente en la descontaminación de áreas contaminadas con hidrocarburos.

9.4. Caracterización de las aguas contaminadas con hidrocarburos

Como ya se ha indicado anteriormente, las aguas residuales generadas en sitios de almacenamiento y expendio de combustibles pueden llegar a hacer matrices complejas de contaminantes orgánicos, conteniendo hidrocarburos con un número de carbonos en su mayor parte dentro del intervalo de C9 a C20 y con un intervalo de ebullición de 149 a 385°C. Luego de la trampa de grasas existente en toda estación de servicios, las aguas que se descargan a través de ella, puede contener un remanente de hidrocarburos disueltos y dispersos en el agua, como los compuestos BTEX que presentan una alta solubilidad en el agua y representan una elevada carga orgánica, siendo esencialmente tóxicos.

La Tabla 9.1 presenta los resultados de la caracterización físico-química del efluente de la estación de combustibles a tratar. Se observa que la toxicidad del efluente es del 89%, lo cual es sumamente alto y conlleva un alto riesgo para descargar. El COT es de 198,3 ppm, los hidrocarburos totales de petróleo (TPHs) están en el orden de los 400 mg/L. Se muestra de la misma forma que existe una concentración de 6,19 mg/L de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), 55,8 mg/L de GRO (Gasoline range organics) y un contenido mayor de 443 mg/L de DRO (Diesel range organics).

Tabla 9.1. Caracterización físico-química del efluente de la estación de combustibles investigada.

Parámetro	Unidades	Resultado
pH	Unidades de pH	5.56
COT	mg/L	198.3
DQO	mg/L	2225

Parámetro	Unidades	Resultado
TPH	mg/L	420-463
Conductividad eléctrica	uS/cm	560
SST	mg/L	28
Toxicidad (<i>Vibrio Fischeri</i>)	%	89
DRO	mg/L	443,0
GRO	mg/L	55,8
HAPs	mg/L	6,19
Fenoles	mg/L	0,28

La normativa ecuatoriana regula la descarga de aguas al alcantarillado público en diferentes parámetros. El TPH por ejemplo, debe estar por debajo de 20 mg/L, mientras que este efluente presenta un contenido de compuestos hidrocarburíferos de 498.6 mg/L. Así mismo, regula la concentración de la DQO la cual en este efluente supera el límite permisible de 250 mg/L. Vale recalcar que dentro de los parámetros de caracterización no se tomó la DBO₅ debido a que este efluente está principalmente contaminado con compuestos hidrocarburíferos donde la acción bacteriana es nula. El contenido de fenoles aparece también elevado y superior a la norma que es de 0,2 mg/L como límite máximo. En la Tabla 9.2 se presentan la concentración de cada uno de los HAPs establecida individualmente mediante análisis cromatográfico.

Tabla 9.2. Concentración de los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en el efluente original de la estación de servicios.

HAPs	Concentración (mg/L)
Naftaleno	<0,0003
Acenaftileno	0,2874
Acenafteno	<0,0003
Fluoreno	3,3996
Fenantreno	2,2294
Antraceno	<0,0005
Fluoranteno	<0,0009

Pireno	<0,0008
Benzo(a)antraceno	0,2218
Criseno	<0,0015
Benzo(b)fluoranteno	<0,0007
Nbenzo(k)fluoranteno	<0,0006
Benzo(a)pireno	0,0527
Dibenzo(a,h)antraceno/Indeno (1,2,3_cd)pireno)	<0,0008
Benzo(g,h,i) perileno	<0,0009

Estos compuestos orgánicos presentes incrementan la toxicidad del efluente. En la Figura 9.2 se presenta el perfil del EC₅₀ para el efluente tomado de la estación de servicios.

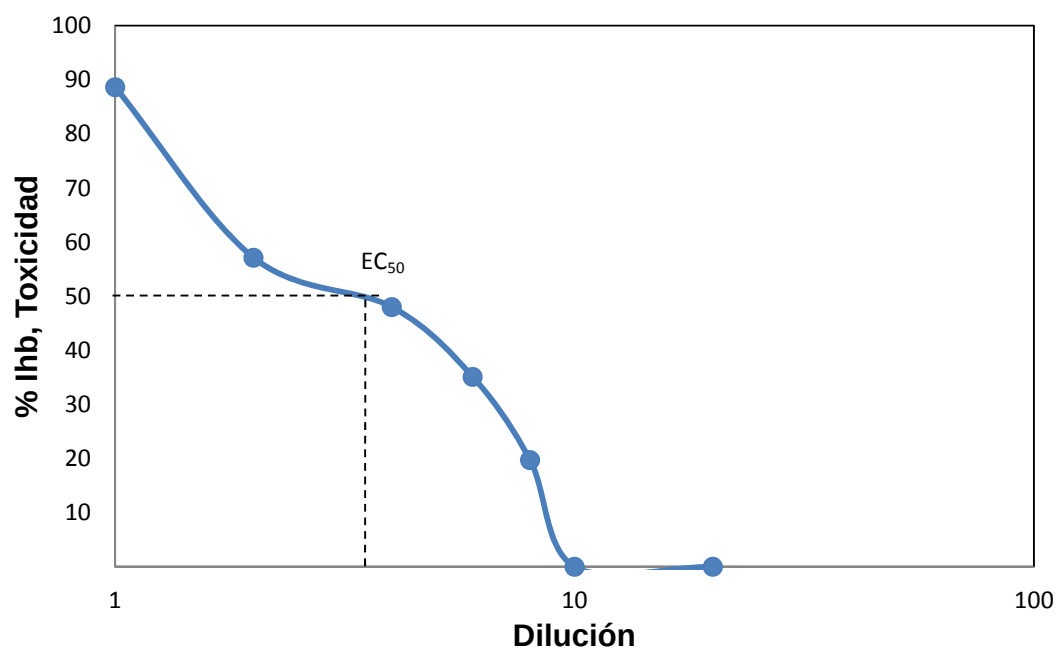


Figura 9.2. EC₅₀ del efluente real de una estación de servicios contaminado con gasolina y diesel.

9.5. Evaluación de la muestra sintética preparada con diesel y gasolina

Dado que los efluentes generados en la estación de servicios varían en su composición, ya que están expuestos a diferentes factores, es importante estudiar su comportamiento frente a diversos tratamientos en base a una muestra que los represente. Con el fin de preparar una muestra con características similares a un efluente real, la muestra sintética deberá tener valores específicos de sus parámetros físico-químicos fundamentales como el TPH, COT, DRO y GRO.

La preparación de la muestra sintética consistió en la mezcla de 400 ml de gasolina comercial y 400 ml de diesel comercial en 2 litros de agua. Se agitó durante 2 horas a 800 rpm. Después de 30 minutos de decantación se tomó la fase acuosa para proceder a la caracterización. Esta separación de fases fue previa al tratamiento, dado que la eficiencia de remoción de compuestos aromáticos por el tratamiento de Fenton disminuye entre 26-70% al tratar los contaminantes en su fase no acuosa, mientras que los contaminantes disueltos en el agua llegan a removerse de forma completa [26].

El COT inicial de la muestra (M1) se encuentra entre 115-150 mg/L. Vale indicar que esta muestra tuvo una buena reproducibilidad, ya que se preparó 20 veces, obteniendo valores de COT y TPH dentro del rango establecido en la Tabla 9.3, que muestra los resultados de la caracterización de la muestra sintética M1.

Tabla 9.3 Caracterización de la muestra sintética (M1).

Parámetro	Unidades	M1
pH	U de pH	7.7-8.0
COT	mg/L	115-150
DQO	mg/L	1725
TPH	mg/L	236
Fenoles	mg/L	0.52

Parámetro	Unidades	M1
DRO	mg/L	119
GRO	mg/L	12.2
Toxicidad	%	100

La muestra sintética preparada (M1) presenta una elevada concentración de TPH. La cantidad de fenoles es casi el doble en comparación al efluente real, y esto se debe a que el efluente real contiene una menor presencia de compuestos del rango de la gasolina. La muestra presenta un porcentaje de inhibición del 100%, lo cual muestra su elevada toxicidad. En la Figura 9.3 se muestra el perfil del EC_{50} para la muestra sintética M1.

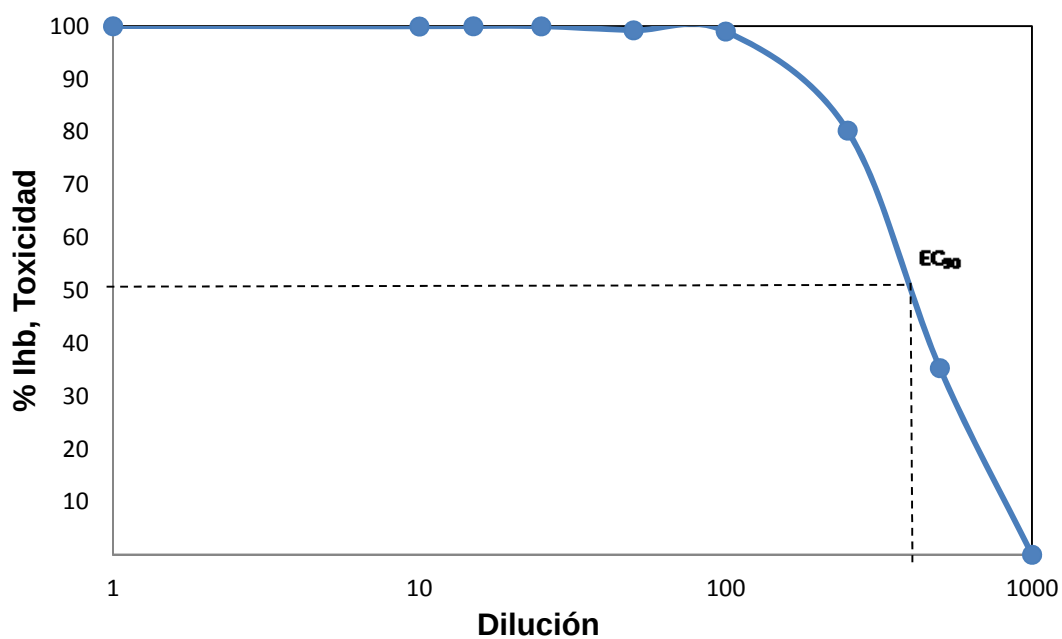


Figura 9.3. EC_{50} de la muestra sintética M1 contaminada con gasolina y diesel.

Como puede observarse, la muestra mantiene una inhibición del 100 % hasta una dilución 1/100, estando la EC_{50} alrededor de una dilución de 1/600, lo cual es sumamente elevado.

9.5.1. Aplicación de las TAOs en la descontaminación de aguas afectadas por la presencia de hidrocarburos derivados de petróleo

Al igual que en capítulos anteriores se procedió a estudiar el efecto de: sólo peróxido de hidrógeno, peróxido de hidrógeno con radiación UV, proceso de Fenton y proceso de foto-Fenton. Las dosis de H_2O_2 y Fe(II) utilizadas fueron 200 mM y 1 mM, respectivamente, considerando las dosis que se utilizaron en otros tipos de efluentes investigados y señalados en los capítulos anteriores. El pH fue regulado a 3, la longitud de onda de la radiación fue 254 nm y se trabajó a temperatura ambiente, considerando la alta volatilidad de algunos de los componentes de la gasolina en especial. El tiempo de reacción fue de 4 horas y se tomaron muestras a cada hora de reacción, dado que estudios realizados a suelos contaminados con hidrocarburos, muestran que el tratamiento de Fenton permite una remoción de TPH mayor al 90% a las 3 horas de reacción [27].

En la Figura 9.4 se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la remoción de COT para los 4 procesos. Se observó una leve coloración amarilla a los 30 minutos del tratamiento de foto-Fenton.

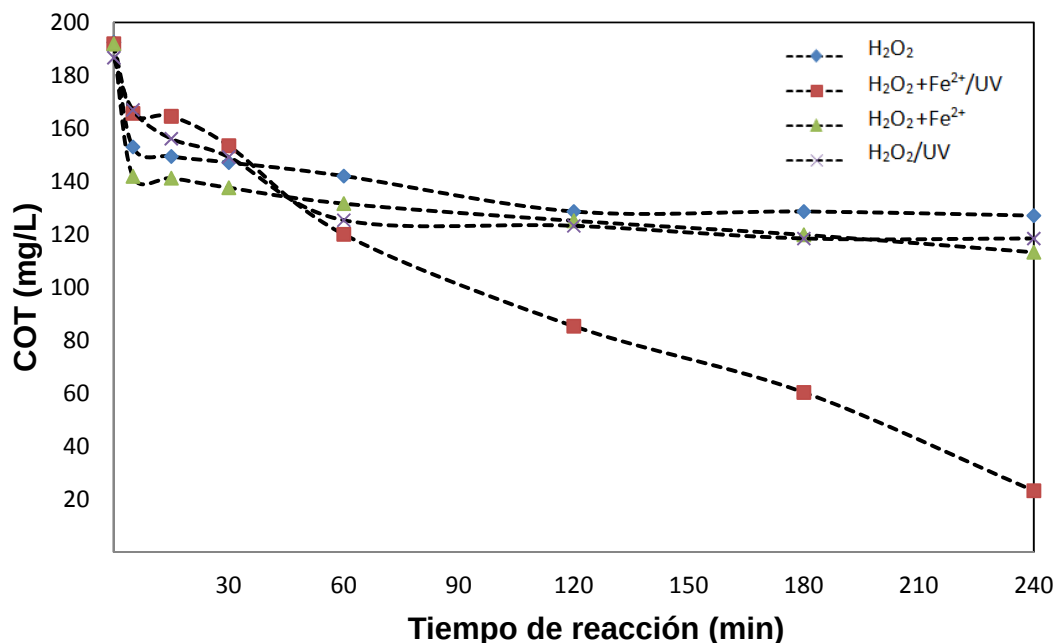
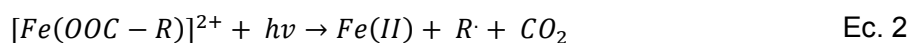
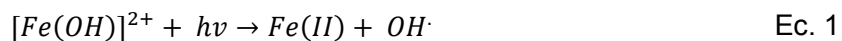


Figura 9.4. Variación del COT durante las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H₂O₂, 200 mM H₂O₂/UV(254 nm), 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe(II), 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe(II)/UV (254 nm); pH 3, T=25°C.

Se puede evidenciar que durante la primera hora de reacción, no existe diferencia en el porcentaje de mineralización de los compuestos orgánicos presentes en el agua, ya que independientemente del proceso, se alcanza alrededor del 30% de mineralización. Sin embargo, a las 2 horas de reacción el proceso de foto-Fenton permite una remoción del COT del 56%, la cual es incrementada a las 3 horas de reacción hasta 69%. Esto se da porque la radiación UV permite entre otras cosas que los complejos de hierro formados $Fe(OH)^{2+}$ y los complejos formados con los compuestos orgánicos se reduzcan nuevamente a Fe(II) como se muestra en la Ec. 1 y 2 y produzcan a su vez radicales hidroxilo de acuerdo a la Ec.1.



La mineralización máxima de 88% se alcanza a las 4 horas de reacción, al tratar las muestras por foto-Fenton. En la Figura 9.5 se muestran las remociones de DQO alcanzadas a las 4 horas de proceso con los cuatro diferentes tratamientos aplicados.

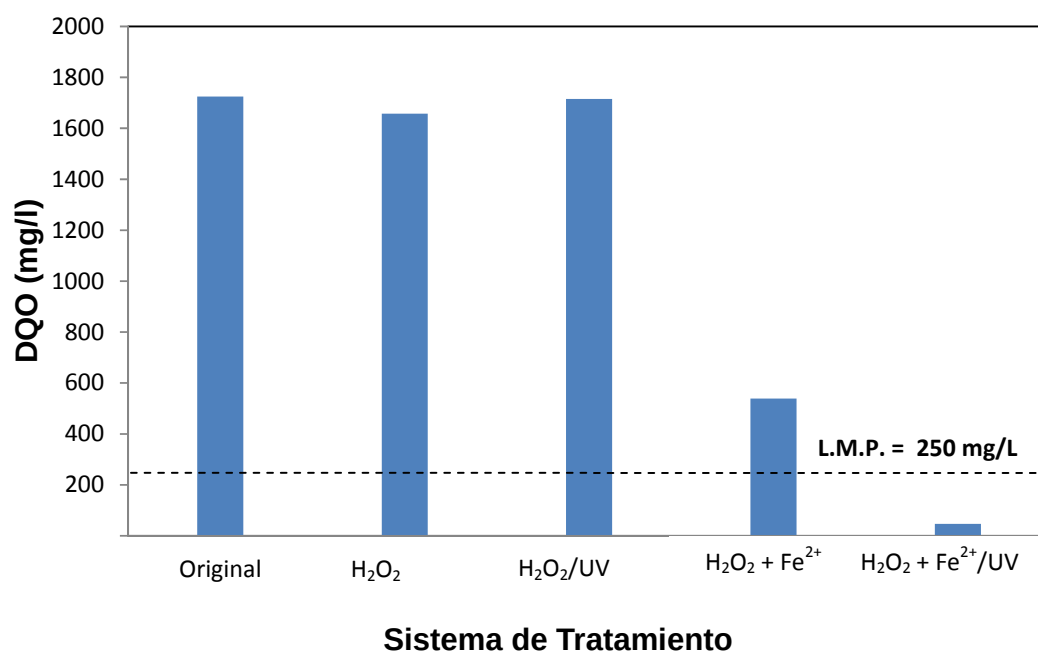


Figura 9.5. Variación de la DQO luego de 4 horas de las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H₂O₂, 200 mM H₂O₂/UV(254 nm), 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe(II), 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe(II)/UV (254 nm); pH 3, T=25°C.

La DQO disminuyó por debajo del límite permisible solo al aplicar el tratamiento de foto-Fenton, a las 4 horas de reacción. Se observó que la temperatura alcanzada durante las reacciones de foto-Fenton variaba entre 30°C y 35°C. Algunos estudios han estimado que la temperatura promedio a la que se puede llegar durante un tratamiento de foto-Fenton está entre 32-35°C, por el calentamiento provocado por la radiación UV [28]. Al realizar estas 4 pruebas experimentales, se concluye que las pérdidas de compuestos orgánicos por volatilización son despreciables. Dado que existe una diferencia significativa en la remoción de COT entre el tratamiento con 200 mM de H₂O₂ + UV y el proceso de foto-Fenton, se concluye que el Fe(II) efectivamente mejora la eficiencia de las

reacciones de oxidación en este tipo de matrices de agua. Se realizó a la vez un control de volatilización solo con aireación durante 4 horas, y se obtuvo una reducción de COT de 20 mg/L, lo cual no es considerado como significativo.

En la Figura 9.6 se muestran los resultados de la cantidad de H_2O_2 remanente después de las cuatro horas de reacción para los 4 tratamientos aplicados.

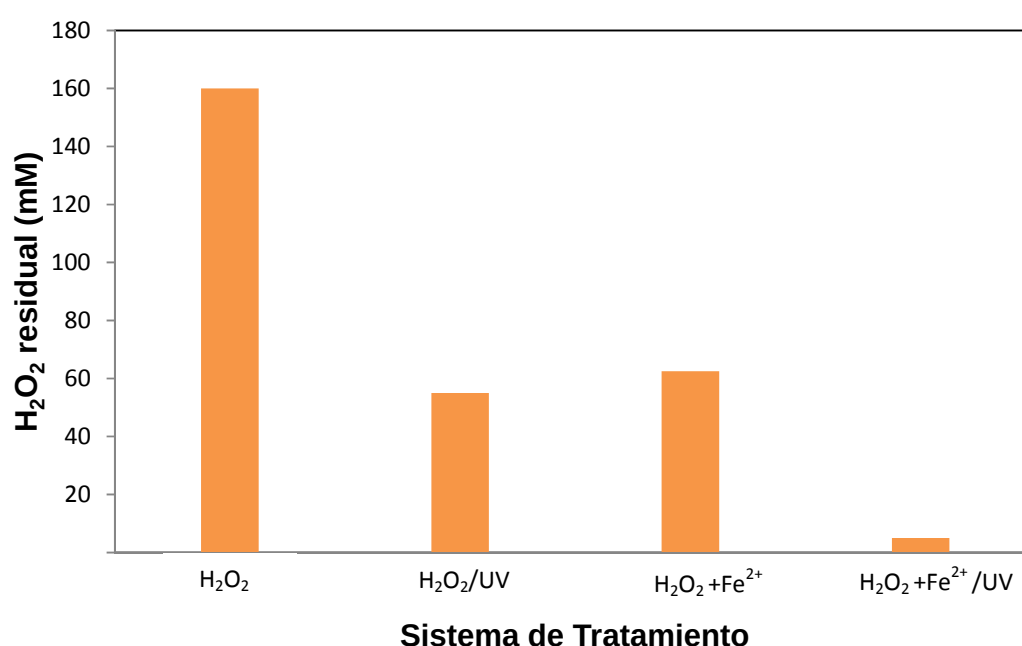


Figura 9.6. Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H_2O_2 , 200 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (254 nm), 200 mM H_2O_2 y 1 mM $\text{Fe}(\text{II})$, 200 mM H_2O_2 y 1 mM $\text{Fe}(\text{II})/\text{UV}$ (254 nm); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Para el tratamiento de solo H_2O_2 existió un consumo del 25% del reactivo oxidante. La radiación UV (254 nm) incrementó el consumo de peróxido, llegando a consumir hasta el 80% del H_2O_2 . La adición del catalizador permitió un consumo de H_2O_2 del 65%, mientras que al utilizar la radiación UV con el catalizador (foto-Fenton) se llegó hasta un consumo del 99%.

Con el fin de comparar el proceso de Fenton con el de foto-Fenton en la degradación de los compuestos aromáticos y alifáticos, se procedió a determinar el DRO y GRO presentes después de las 4 horas de tratamiento. En la Tabla 9.4 se presentan los resultados.

Tabla 9.4. Remoción de hidrocarburos en la muestra M1 aplicando 200 mM H₂O₂ y 1 mM Fe(II).

Parámetro	M1	Fenton	foto-Fenton*
GRO (mg/L)	12.2	0.01	0.01
DRO (mg/L)	119	0.01	0.01
COT (mg/L)	115-152	62	19
DQO (mg/L)	1725	539	47
Fenoles (mg/L)	0.52	0.17	0.05
TPH (mg/L)	236	38.2	17.63

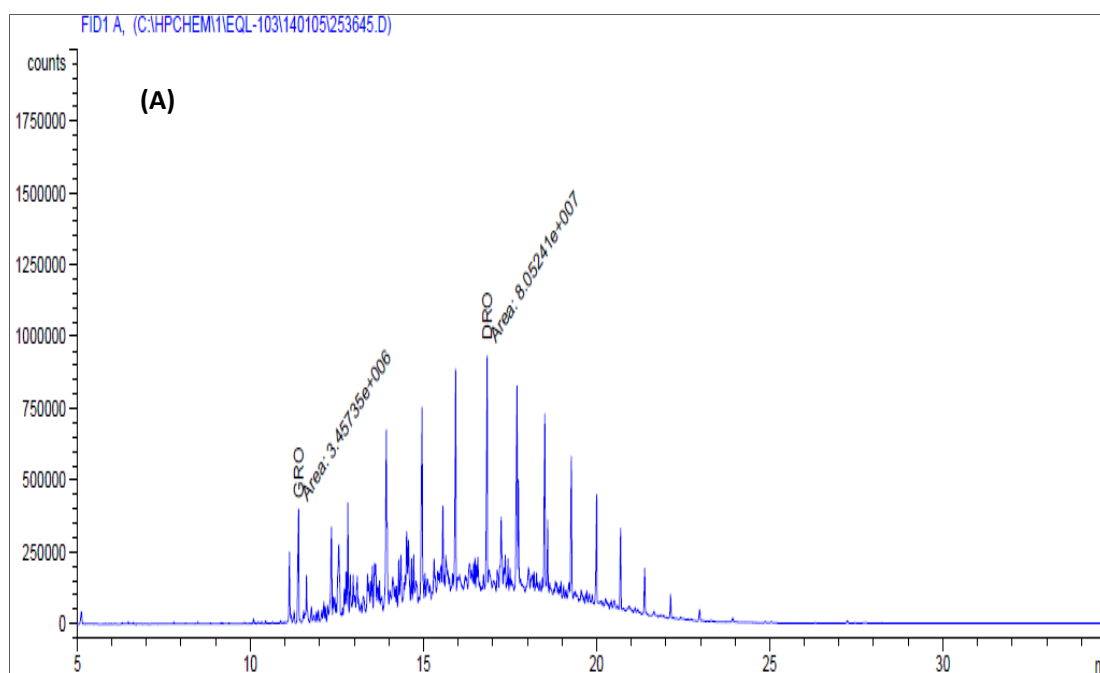
*Se utilizaron lámparas UV con longitud de onda de 254 nm.

Se evidencia la remoción completa del DRO y GRO presente en el agua tanto por el proceso de Fenton como de foto-Fenton. Sin embargo, existe un remanente de COT debido a compuestos secundarios formados a partir de la degradación de las cadenas de carbono, propias de los compuestos aromáticos y alifáticos en la muestra original. Se evidencia una remoción mayor de fenoles al aplicar el proceso foto-Fenton en comparación al proceso de Fenton, sin embargo ambos cumplen con la normativa ecuatoriana que establece un límite máximo permisible de 0.2 mg/L.

Estudios anteriores muestran como la aplicación del proceso de Fenton para el tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos ha permitido la degradación hasta del 96.7% de éstos [29]. Esto concuerda con los altos porcentajes de degradación obtenidos tanto para el proceso de Fenton como para el de foto-Fenton aplicados al agua contaminada con diesel y gasolina. Sin embargo, la cantidad de hidrocarburos presentes a las 4 horas de reacción por el

proceso de foto- Fenton permite reducir el contenido de TPHs por debajo del límite permisible de 20mg/L, mientras que el proceso de Fenton no lo logra.

En la Figura 9.7 se presenta el cromatograma del agua tratada por los procesos de Fenton y foto-Fenton, en comparación con la muestra de agua original (M1).



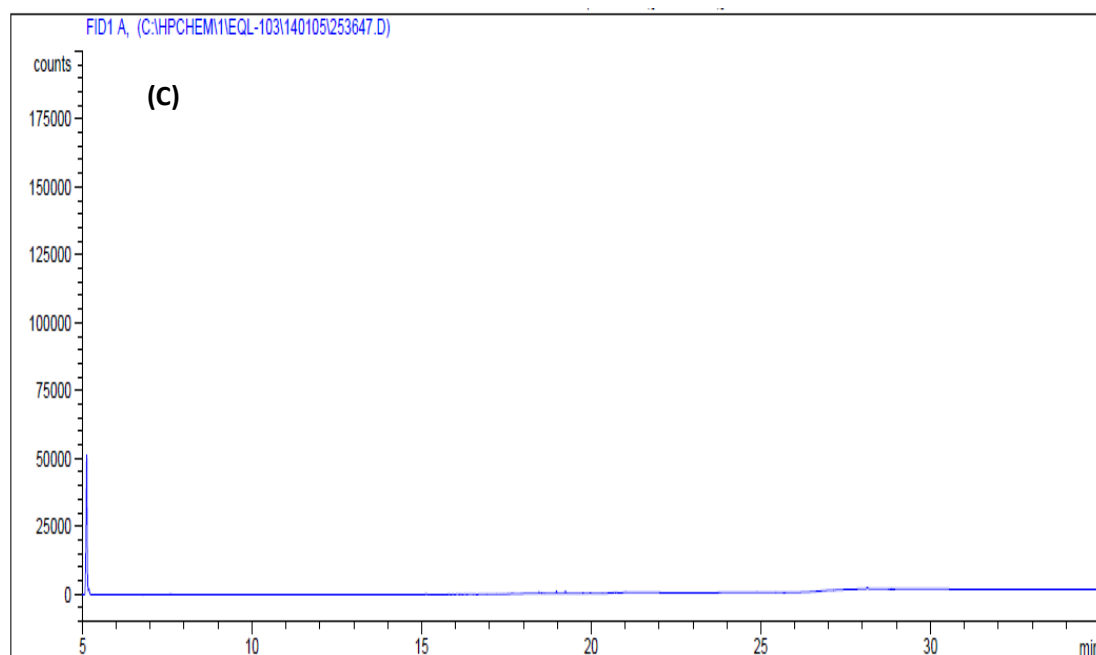
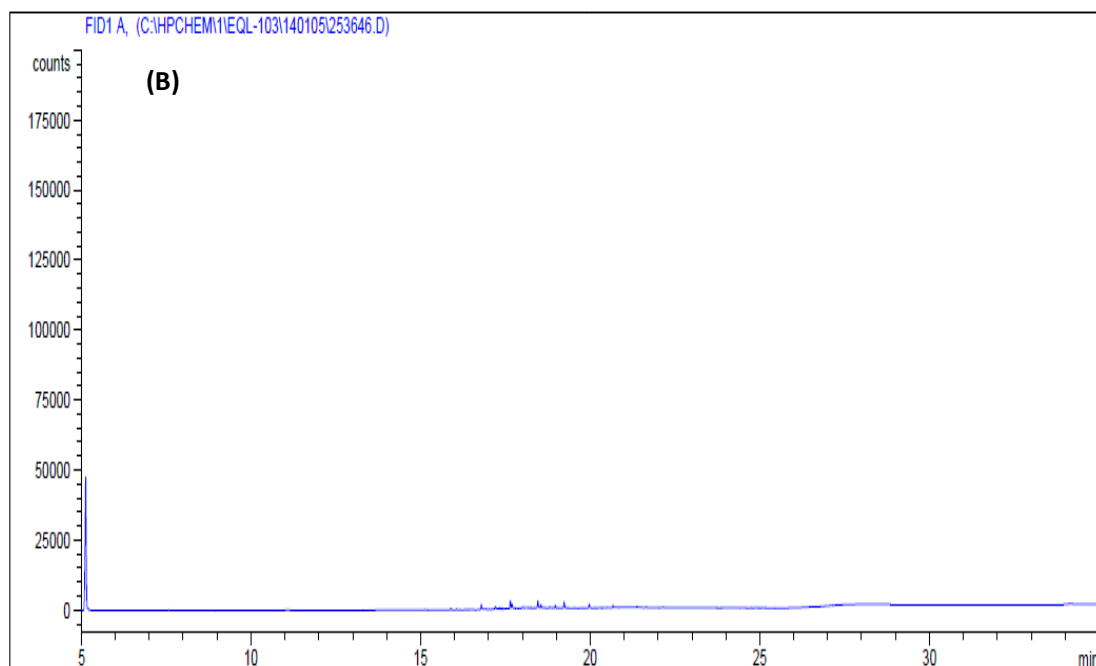


Figura 9.7. Cromatograma realizado para la determinación del GRO y DRO en a) la muestra M1 original y las muestras luego del tratamiento aplicando b) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) , c) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) /UV (254 nm); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Los resultados por cromatografía de gases muestran que el contenido de DRO y GRO es reducido en más del 99.9% tanto para el proceso de Fenton como para el proceso de foto-Fenton.

Se analizó de la misma forma la toxicidad a 1 y 4 horas de reacción. Los resultados se muestran en la Figura 9.8. Tal como se puede observar las muestras a las que se aplicó los procesos de Fenton y foto-Fenton después de 4 horas de reacción no son tóxicas.

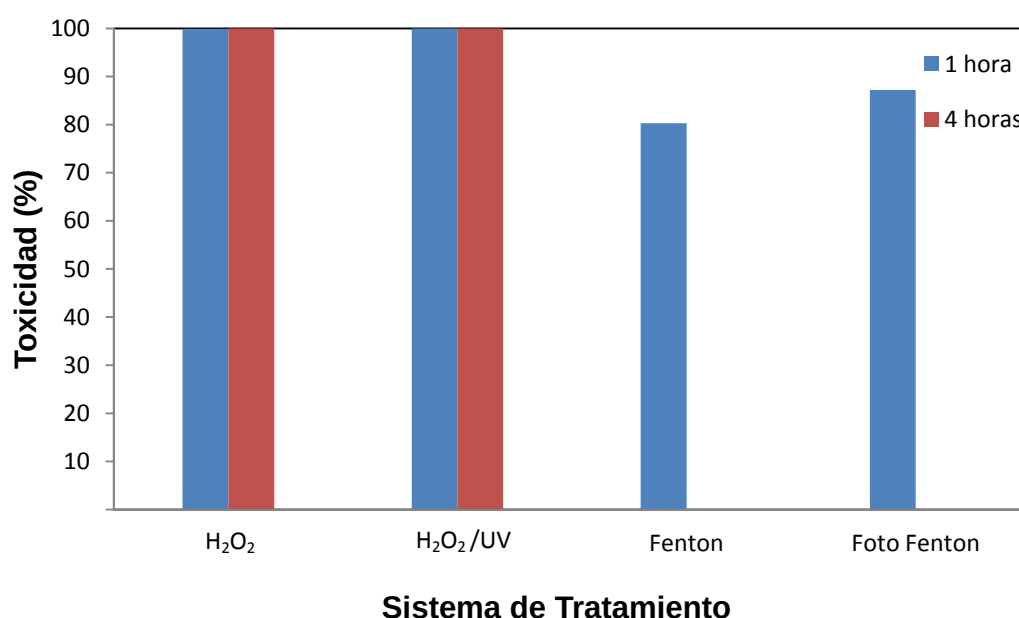


Figura 9.8. Variación de la toxicidad luego de 1 y 4 horas de las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H_2O_2 , 200 mM $H_2O_2/UV(254\text{ nm})$, 200 mM H_2O_2 y 1 mM $Fe(II)$, 200 mM H_2O_2 y 1 mM $Fe(II)/UV(254\text{ nm})$; pH 3, $T=25^\circ C$.

9.5.2. Efecto de la concentración de $Fe(II)$ en el tratamiento de aguas contaminadas con hidrocarburos

En la sección anterior se verificó que la radiación UV incrementa la eficiencia de mineralización de los compuestos orgánicos, especialmente hidrocarburos. Algunos estudios muestran la alta eficiencia del proceso de foto-

Fenton en la degradación de compuestos aromáticos y alifáticos [30, 31, 32]. Es por eso que el estudio experimental de las condiciones de operación se realizará en base al proceso de foto-Fenton.

Estudios previos muestran que generalmente, la velocidad de degradación de contaminantes durante las reacciones de foto-Fenton se incrementa por el aumento de la concentración de iones Fe^{2+} [33]. Sin embargo, una concentración excesiva de iones Fe^{2+} , reduce la penetración de la radiación UV al sistema [28], dado que dan lugar a soluciones opacas. Además, la normativa ambiental ecuatoriana establece que la concentración máxima de Fe(II) en un efluente descargado debe ser de 0.9 mM [34]. Por toda estas razones mencionadas es necesario que la dosis de Fe(II) sea determinada de forma experimental, para establecer una dosis óptima. Las dosis de Fe(II) que se han estudiado están entre 0.05 a 2 mM, dado que algunos estudios anteriores con aguas contaminadas con hidrocarburos recomiendan dosis similares para la mineralización total de los compuestos orgánicos [28], la dosis de H_2O_2 se mantiene constante en 200 mM, la longitud de onda aplicada es de 254 nm, el pH inicial de la reacción se regula a 3 y la temperatura de trabajo es de 25°C.

La Figura 9.9 muestra la variación del COT durante 4 horas manteniendo las reacciones de foto-Fenton.

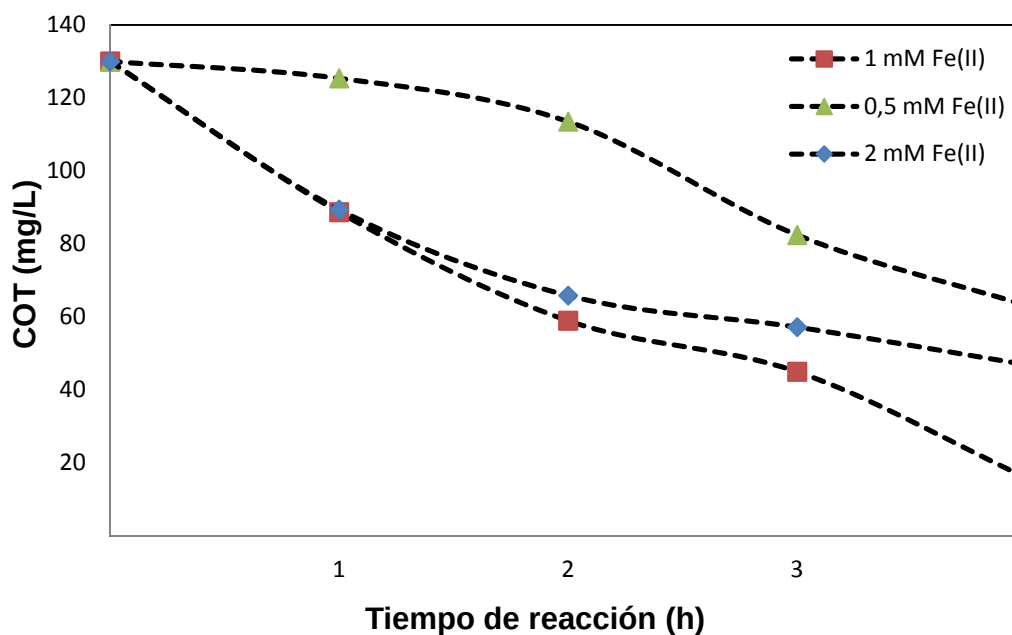


Figura 9.9. Variación del COT durante las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 0.5, 1 y 2 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ C$.

Se observa que al aplicar una dosis de 1 mM de Fe(II) y 200 mM de H_2O_2 a las 4 horas de reacción se alcanza una remoción máxima del 88% de COT. De acuerdo con la cinética de las reacciones, un incremento de la dosis del catalizador incrementa la velocidad de reacción. Este cambio se observa al incrementar la dosis de Fe(II) de 0.5 a 1 mM.

Dado que existe una diferencia significativa en la velocidad de la reacción al utilizar dosis de 0.5 mM y 0.1 mM de Fe(II), se determinaron las constantes de pseudo primer orden para las reacciones de foto-Fenton aplicando estas dosis de catalizador (Figura 9.10).

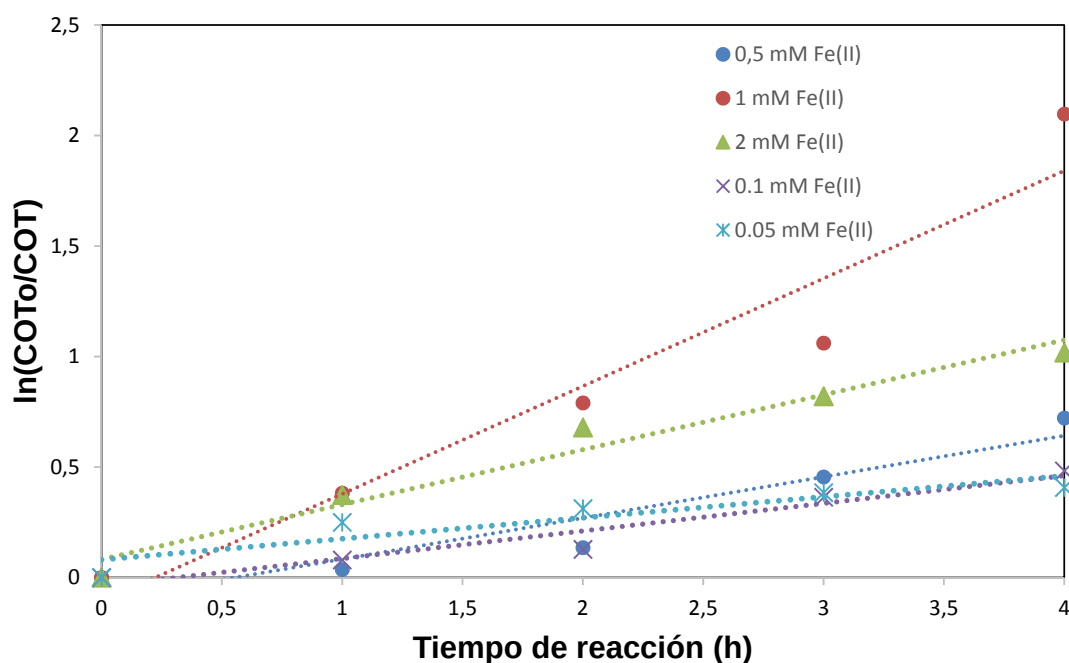


Figura 9.10. Cinética de mineralización durante las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando diferentes dosis de $Fe(II)$ manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ C$.

En la Tabla 9.5 se muestran los valores de las constantes de velocidad para distintas dosis de catalizador utilizadas, variando éstas desde 0.01 hasta 2 mM $Fe(II)$.

Tabla 9.5. Constantes cinéticas de pseudo primer orden para diferentes dosis de $Fe(II)$ aplicadas a las reacciones de foto-Fenton con 200 mM de H_2O_2 .

$Fe(II)$ (mM)	$k_{COT} (h^{-1})$	R^2
2	0.2483	0.9653
1	0.4873	0.9337
0.5	0.1863	0.9033
0.1	0.125	0.9412
0.01	0.0943	0.8432

De la misma forma que un incremento moderado del catalizador de 0.01 a 1 mM de $Fe(II)$ permite incrementar las constantes de velocidad de las reacciones

de foto-Fenton, también se observa que hay una incidencia directa en la eficiencia de la degradación de los compuestos orgánicos como se mencionó anteriormente, mientras que un incremento de 1 a 2 mM reduce la constante de velocidad a la mitad, esto se debe a un probable exceso de Fe(II). Estudios muestran que un incremento excesivo de iones Fe^{2+} puede provocar una inhibición de este proceso de degradación fotoquímica, dado que puede llegar a ocurrir la reacción del ion con el radical hidroxilo (Torrades F., et al. 2003 [3]), tal como se indica en la Ec. 3.

Ec. 3

En la Figura 9.11 se muestran los resultados del porcentaje de mineralización de los hidrocarburos presentes en el agua a las 4 horas de las reacciones de foto-Fenton para las diferentes dosis de Fe(II) aplicadas.

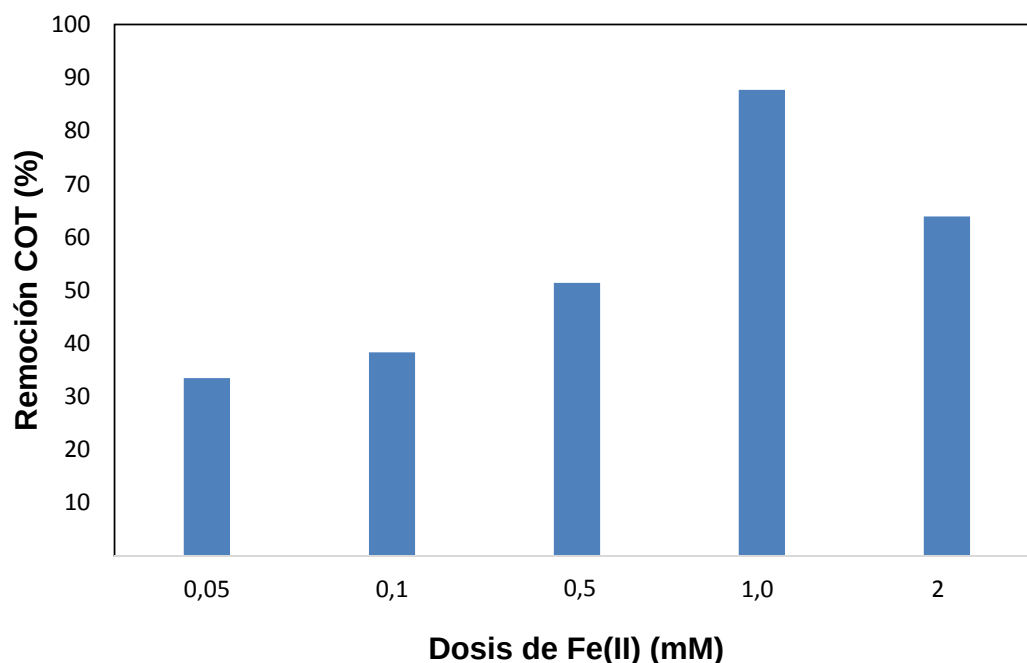


Figura 9.11. Remoción del COT luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Se observa que para dosis entre 0.05 y 0.5 mM de Fe(II) se tiene una remoción inferior al 50%, mientras que para una dosis de 1 mM de Fe (II) se alcanza una remoción del 88% del COT original. Sin embargo, un incremento en la dosis de Fe(II) a 2 mM causa una disminución en la eficiencia de remoción del COT llegando a 64%. Esto puede darse debido a lo explicado anteriormente, el catalizador Fe(II) reacciona con los radicales hidroxilos generados, disminuyendo la eficiencia de oxidación de la materia orgánica presente, tal como se muestra en la Ec. 3.

Se analizó de la misma forma la reducción de la toxicidad a 1 y 4 horas de reacción para las diferentes dosis utilizadas de Fe(II), los resultados se muestran en la Figura 9.12. Tal como se puede observar las muestras tratadas con 0.5, 1 y 2 mM de Fe^{2+} no son tóxicas después del tratamiento.

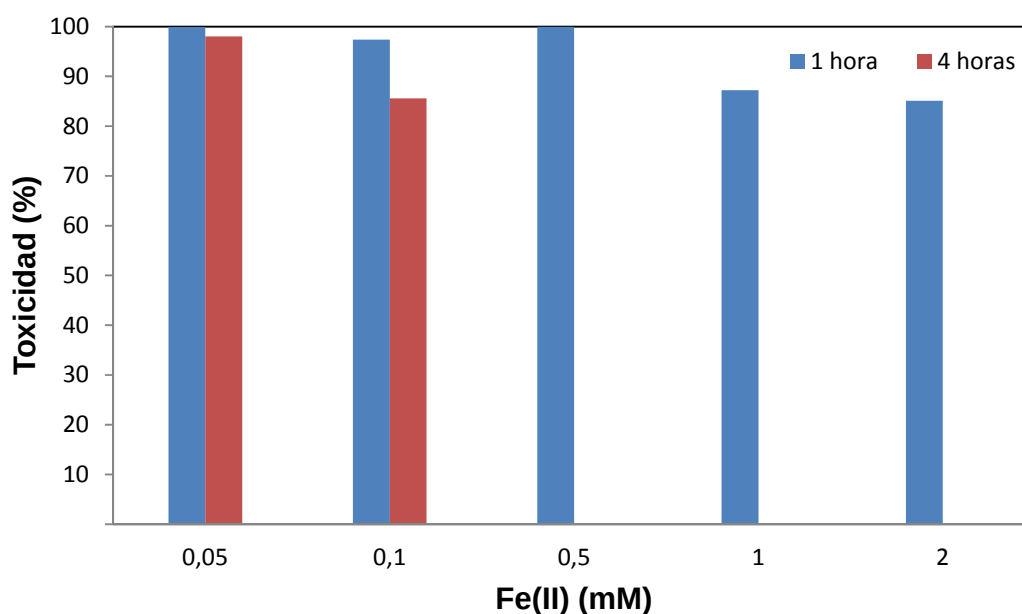
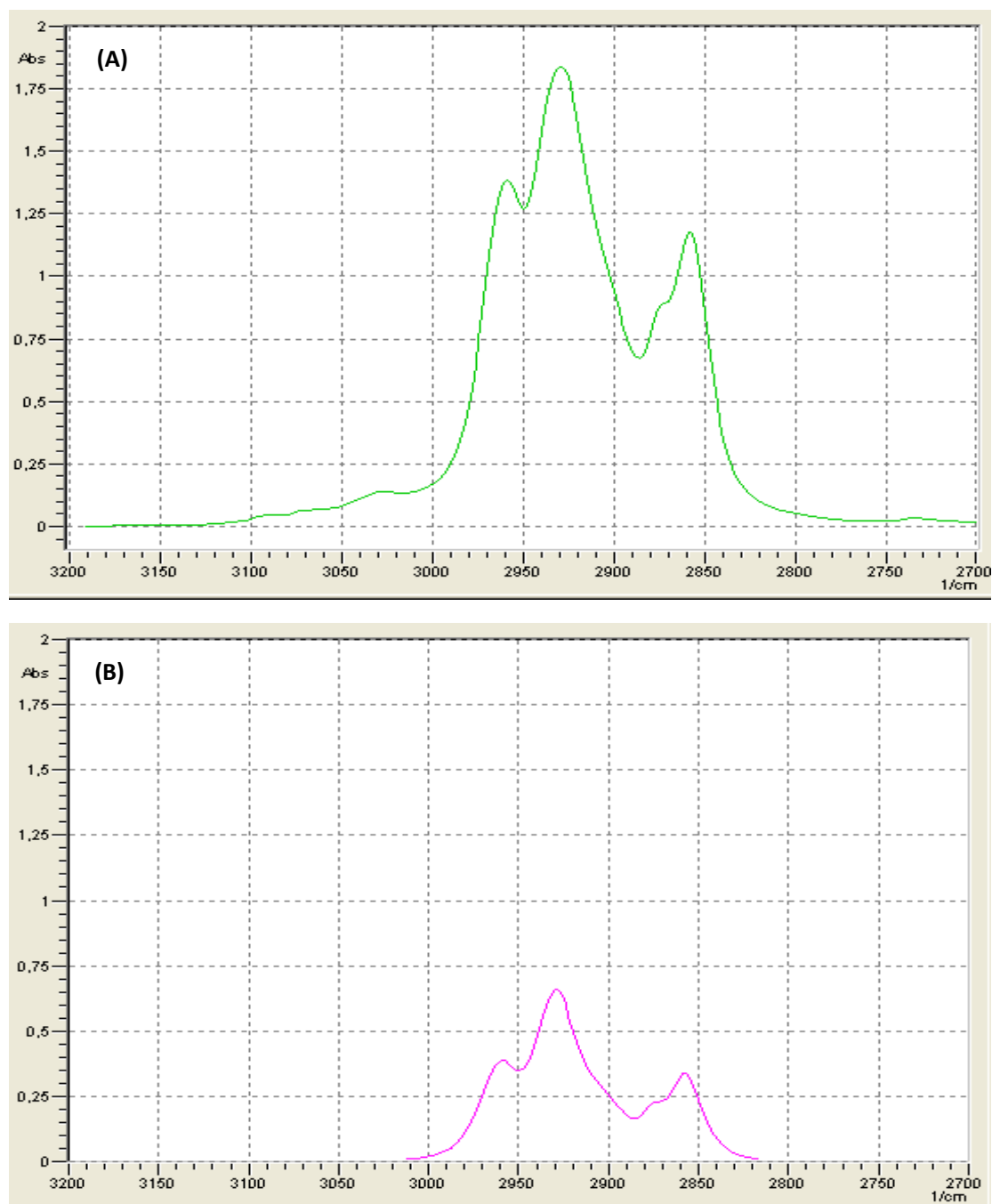


Figura 9.12. Variación de la toxicidad luego de 1 y 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 mM H_2O_2 ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Con el fin de determinar la eficiencia en la degradación de las moléculas de hidrocarburos, en la Figura 9.13 se muestra el espectro infrarrojo para la muestra original y luego para el proceso de foto-Fenton utilizando dosis de Fe(II) de 0.1 y 1 mM. Hay que destacar la eliminación prácticamente total de los hidrocarburos en la muestra tratada mediante foto-Fenton.



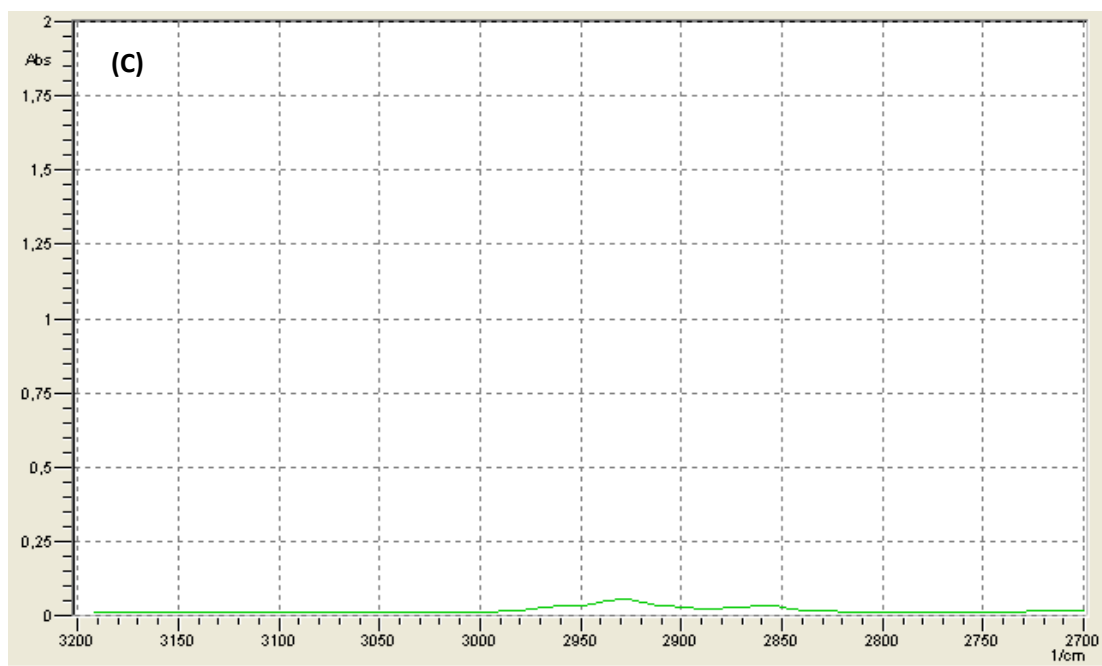


Figura 9.13. Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} de la a) muestra sintética M1, y de una muestra luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254 \text{ nm}$) aplicando b) 200 mM H_2O_2 y 0.1 mM Fe(II) y c) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

En la Figura 9.14 se muestra la eficiencia de remoción de TPH a las 4 horas del tratamiento de foto-Fenton para dosis de Fe(II) entre 0.05 y 2 mM, manteniendo constante una dosis de 200 mM de H_2O_2 . Sólo con las concentraciones de Fe(II) mayores a 0.5 mM se logra alcanzar el límite de TPH establecido en la legislación para poder verter estas aguas.

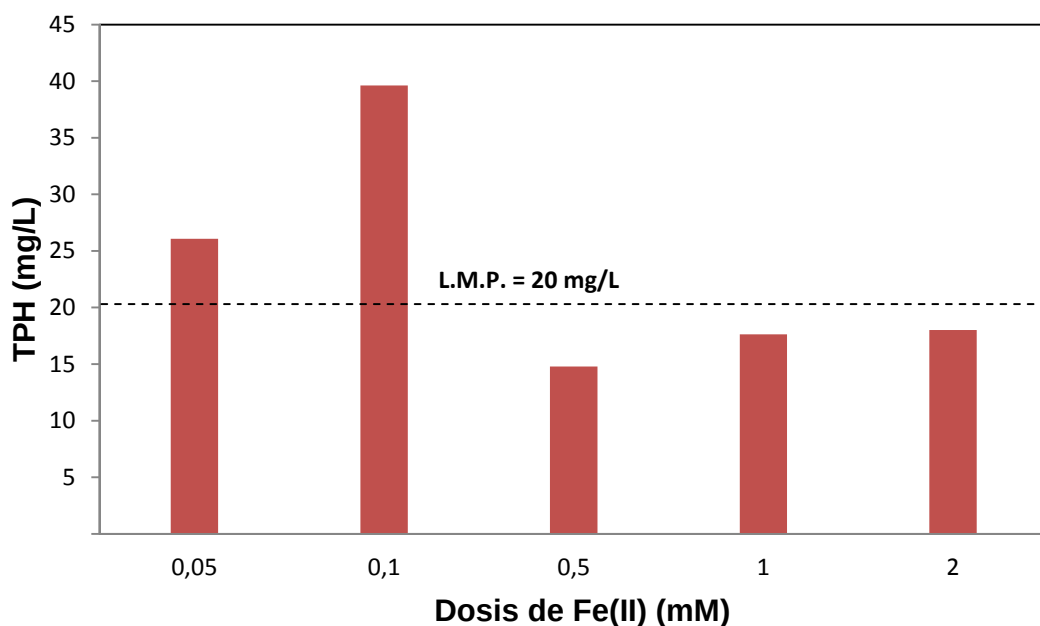


Figura 9.14. Variación del TPH luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando 0.05, 0.1, 0.5, 1 y 2 mM Fe(II) manteniendo una dosis de 200 Mm H_2O_2 ; pH 3, $T=25^{\circ}C$.

9.5.3. Efecto de la concentración del H_2O_2

La concentración de H_2O_2 juega un rol importante y crucial en la eficiencia del proceso de degradación de los compuestos orgánicos. Estudios han comprobado que, dentro de un intervalo óptimo, un incremento de la dosis de H_2O_2 permite aumentar el porcentaje de degradación de contaminantes [35]. El control de la concentración de este reactivo es necesario cuando se utiliza un proceso avanzado de oxidación previo a un tratamiento biológico, dado que cantidades remanentes de este reactivo pueden inhibir a los microorganismos. Por lo general la velocidad de degradación también incrementa con un aumento de la dosis de H_2O_2 .

Con el fin de determinar la dosis óptima de H_2O_2 se realizaron pruebas variando la concentración de este reactivo entre 50 mM a 400 mM, manteniendo constante la dosis de Fe(II) en 1 mM y la intensidad de radiación UV en 254 nm.

La cinética de mineralización se controló por medio del COT durante 4 horas. Los resultados de la remoción de COT se muestran en la Figura 9.15, para las diferentes dosis de H₂O₂ utilizadas manteniendo constante la dosis de Fe(II) en 1 mM, dado que esta dosis se halló como óptima para los procesos estudiados.

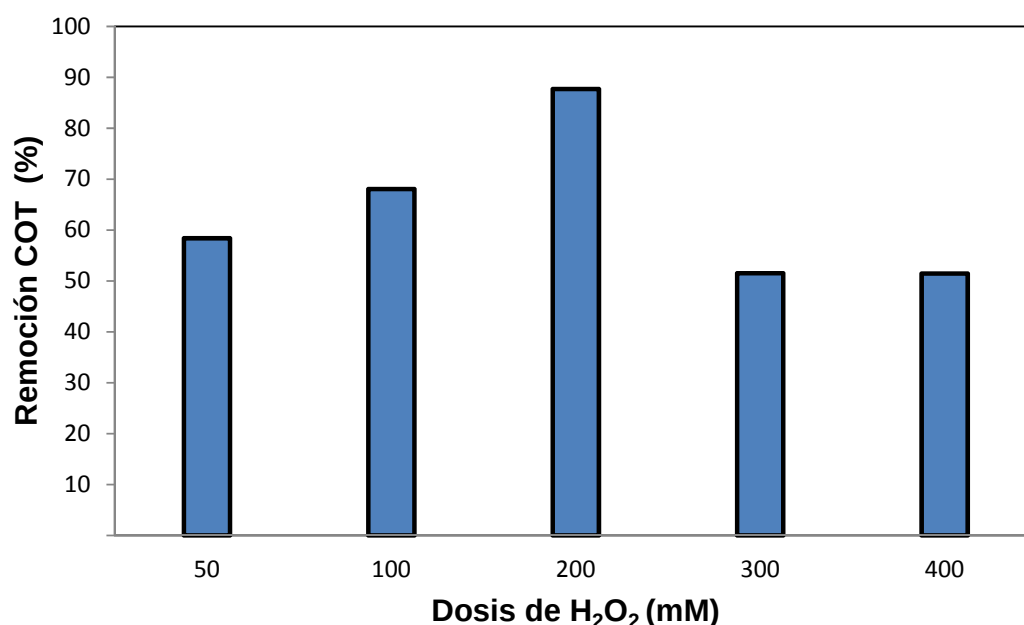


Figura 9.15. Remoción del COT luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando 50, 100, 200, 300 y 400 mM H₂O₂ manteniendo una dosis de 1 mM Fe (II); pH 3, T=25°C.

Como puede observarse, se alcanza un mayor porcentaje de mineralización a las 4 horas de reacción al aplicar una dosis de 200 mM de H₂O₂ y 1 mM de Fe(II). Dosis superiores de H₂O₂ no permiten incrementar la eficiencia de mineralización de los hidrocarburos presentes en el agua. Esto se debe a que un exceso en la aplicación de H₂O₂ origina reacciones competitivas que producen efectos inhibidores en la degradación de los compuestos orgánicos debido a que el H₂O₂ reacciona con los radicales hidróxilo (Ec. 4).



El producto de esta reacción son radicales menos reactivos, con menor potencial de oxidación y por lo tanto las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos se vuelven más lentas y menos eficientes [36].

En la Figura 9.16 se muestran los resultados del peróxido de hidrógeno residual que se tienen a las 4 horas de reacción para las diferentes dosis de H_2O_2 aplicadas al proceso de foto-Fenton.

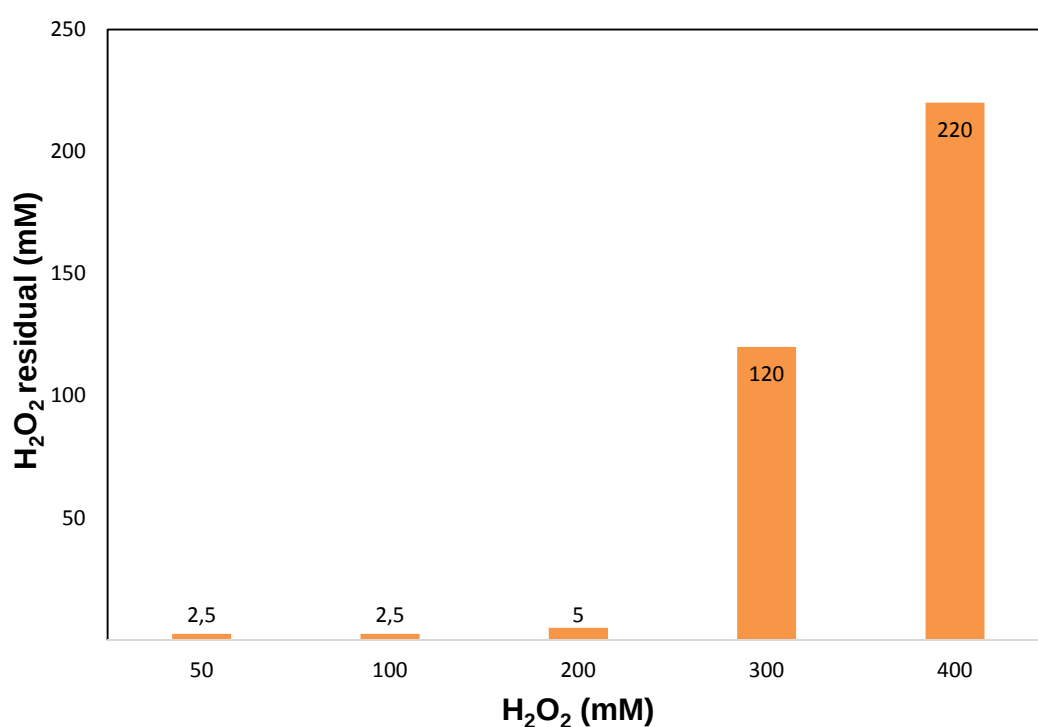
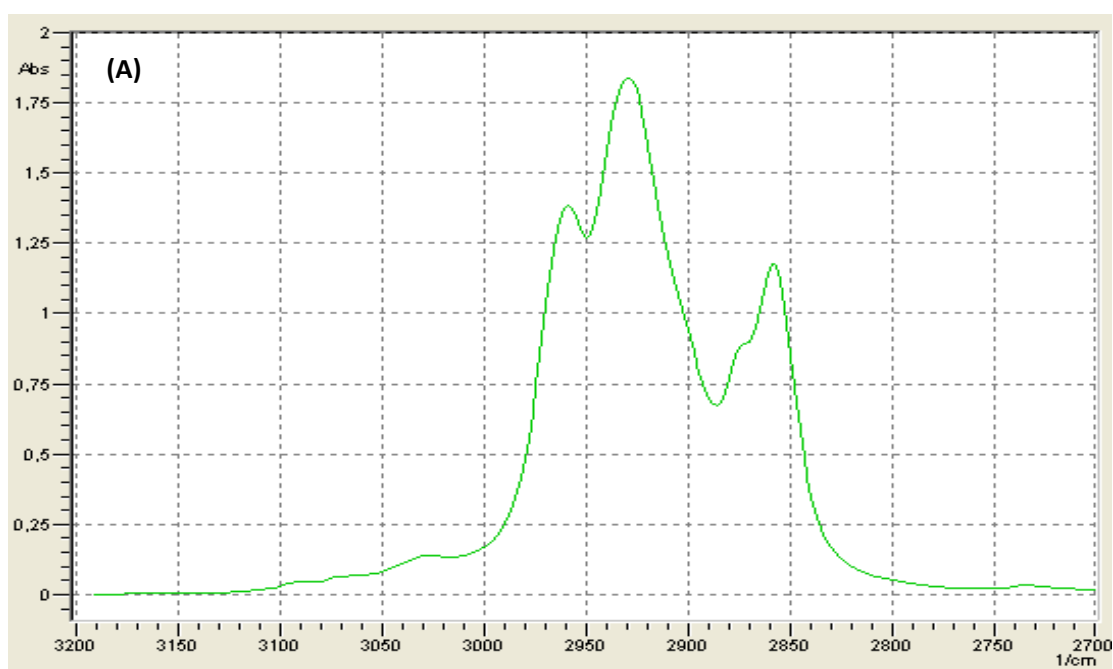


Figura 9.16. Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando 50, 100, 200, 300 y 400 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 1 mM Fe (II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Como indica la Figura 9.16, al utilizar dosis de peróxido de hidrógeno entre 50 y 200 mM se tiene un consumo de este reactivo entre un 95% y 98% a las 4 horas de las reacciones de foto-Fenton. Sin embargo al aplicar una dosis de H_2O_2 mayor a 200 mM queda una concentración de este reactivo entre 120 y 220 mM para dosis de 300 y 400 mM a las 4 horas de reacción.

Se analizó de la misma forma la reducción de la toxicidad a 1 hora de reacción para las diferentes dosis utilizadas de H_2O_2 , las muestras mostraron una toxicidad entre 97% y 69% de inhibición. Mientras que a las 4 horas de reacción todas las muestras fueron detoxificadas totalmente al utilizar las dosis mencionadas entre 50 y 400 mM de H_2O_2 .

Con el fin de ilustrar la eficiencia en la degradación de hidrocarburos, en la Figura 9.17 se muestra el espectro IR para la muestra original y para la resultante de la aplicación del proceso de foto-Fenton para dosis de H_2O_2 de 50 y 200 mM. Tal como se puede observar con estas dosis de H_2O_2 se degradan prácticamente todos los hidrocarburos.



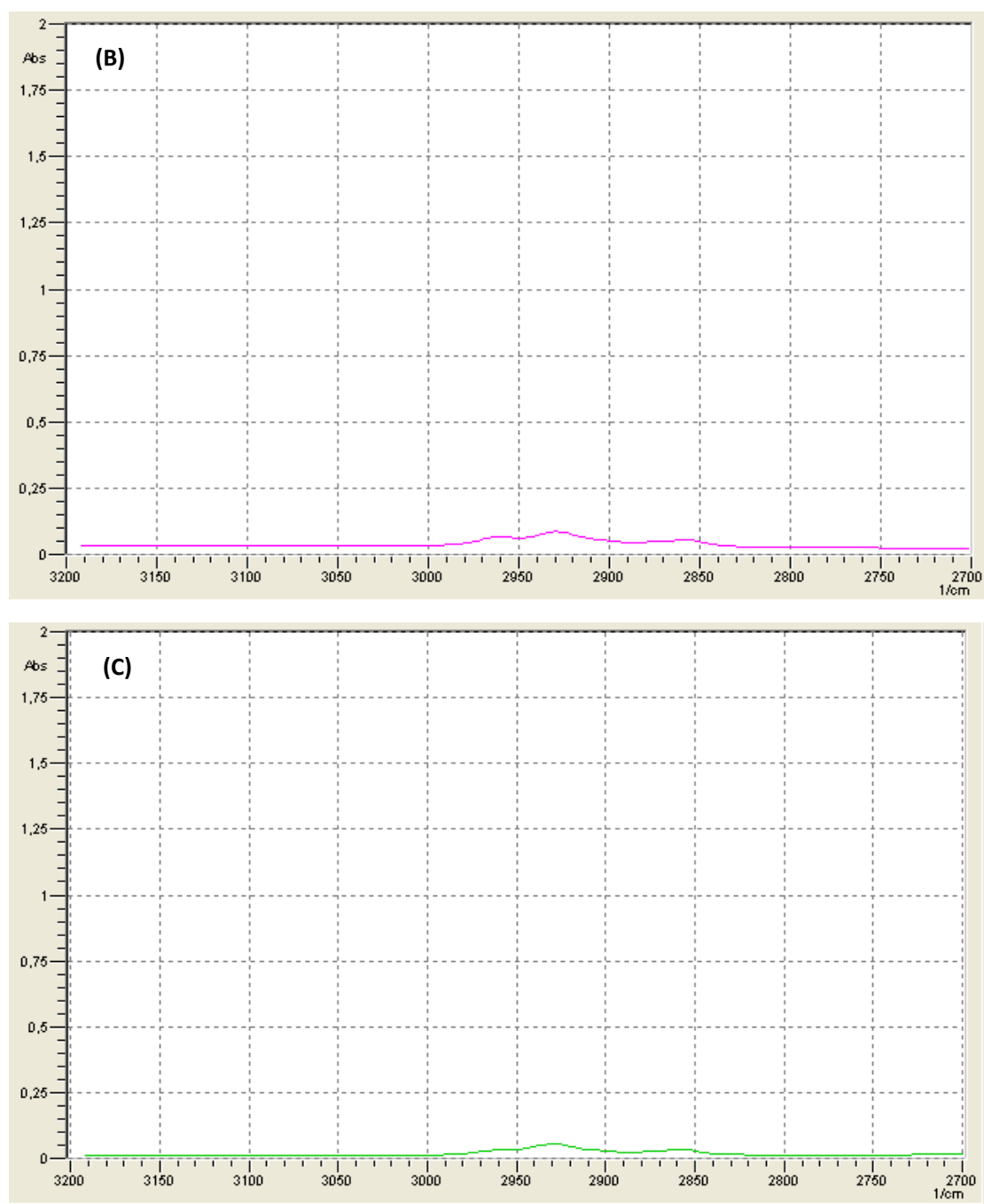


Figura 9.17. Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} de la a) muestra sintética M1, y de una muestra luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254 \text{ nm}$) aplicando b) 50 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) y c) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

En la Figura 9.18 se muestra la eficiencia de remoción de TPH a las 4 horas del tratamiento por foto-Fenton para dosis de H_2O_2 entre 50 y 400 mM, manteniendo constante una dosis de catalizador de 1 mM de Fe(II). Sólo con la dosis de 200 mM se alcanza el valor límite de TPH.

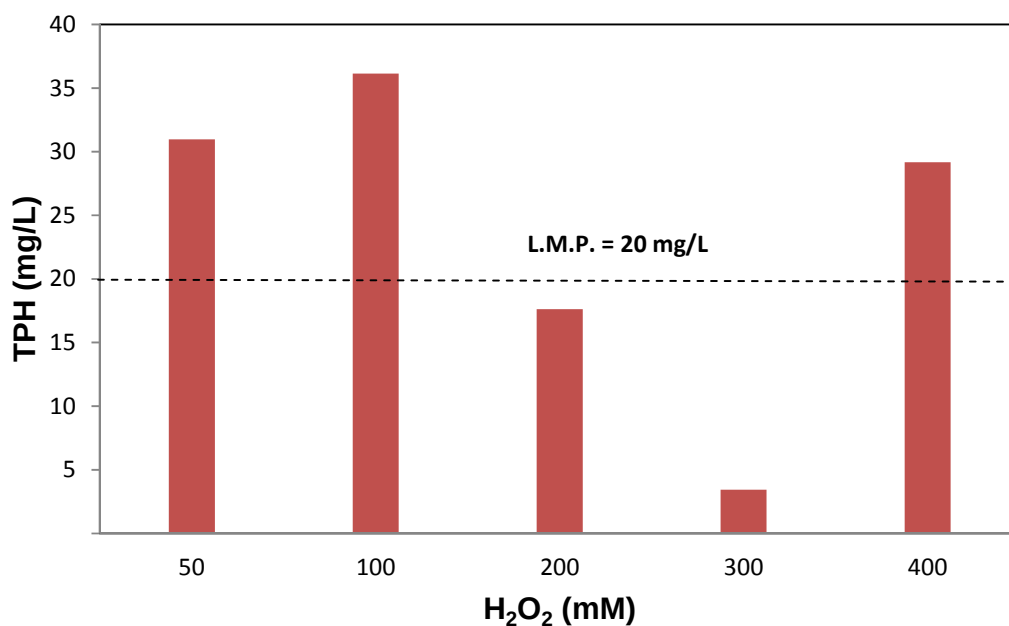


Figura 9.18. Variación del TPH luego de 4 horas de las reacciones de foto-Fenton aplicando: 50, 100, 200, 300 y 400 mM H_2O_2 manteniendo una dosis de 1 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

9.5.4. Efecto de la longitud de onda de la radiación UV

El proceso de fotólisis por medio del uso de la radiación UV ha permitido el tratamiento de diversas aguas residuales que contienen compuestos aromáticos clorados y nitrogenados, fenoles, compuestos alifáticos halogenados, aceites, entre otros. Los resultados obtenidos en estudios anteriores [37] muestran que la aplicación de radiación UV de forma individual no alcanza una alta mineralización de los compuestos orgánicos disueltos en el agua, a pesar de tener tiempos de aplicación de radiación relativamente largos.

Es por eso que es necesario estudiar el comportamiento de la radiación UV combinado con agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno. La combinación de peróxido de hidrógeno y radiación UV permite acelerar la generación de radicales $\text{OH}^\cdot$. A 254 nm se tiene la fotólisis [38] del H_2O_2 dado que se rompen los enlaces O-O tal como se muestra en la Ec. 5.



A mayor longitud de onda, se tiene una menor frecuencia y menor energía de la radiación y por ende un menor consumo de energía, dado que se requiere de lámparas de menor potencia. Con el fin de determinar el efecto de la longitud de onda de la radiación UV en la eficiencia de las reacciones con solo peróxido de hidrógeno, se realizaron pruebas con las dosis óptimas de H_2O_2 establecidas en los apartados anteriores y se utilizaron lámparas de 254 nm y 365 nm. A continuación, en la Figura 9.19 se muestra la reducción del COT con las dos longitudes de onda, empleando 200 mM de H_2O_2 , a pH 3 y temperatura de 25°C.

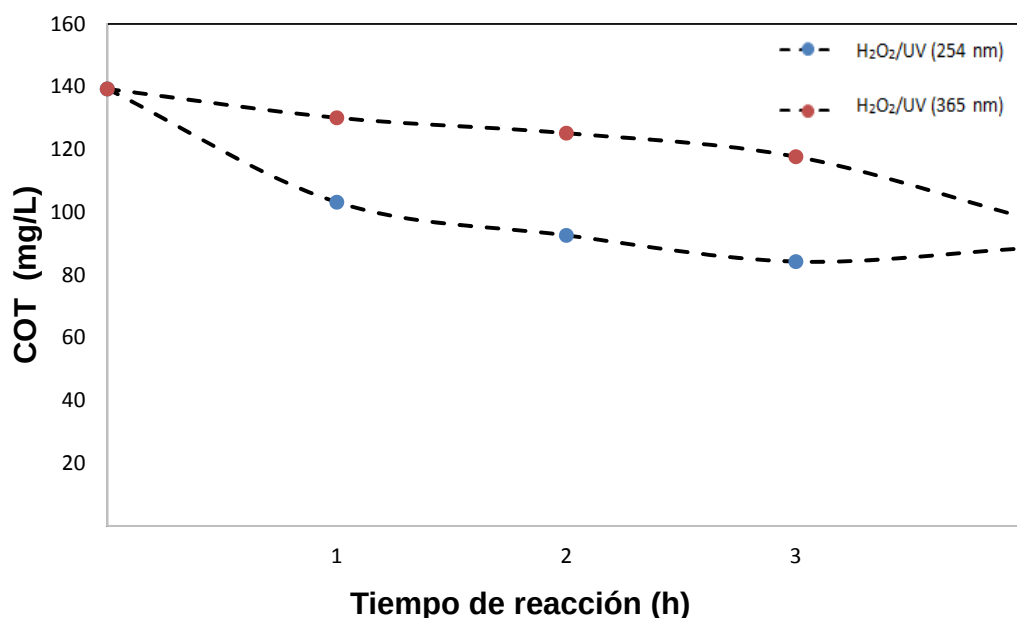


Figura 9.19. Variación del COT durante las reacciones de oxidación aplicando 200 mM H_2O_2 y luz UV con $\lambda=254$ nm y 365 nm; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Estudios muestran que para un intervalo de 240 y 280 nm (UV-C) se obtiene mayor eficiencia de mineralización en el proceso fotocatalítico, dado que el H_2O_2 absorbe muy poca radiación con longitudes de onda mayores a 254 nm [39]. Los resultados obtenidos, muestran que al utilizar una longitud de onda media de 365 nm la remoción de COT es de 29.5% y al disminuir la longitud de onda a 254 nm, la remoción de COT incrementa a 36.5%. Sin embargo, la diferencia en la eficiencia de remoción no llega a ser significativa.

En la Figura 9.20 se muestran los resultados de la cantidad de peróxido de hidrógeno residual al cabo de 4 horas de reacción, para el tratamiento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ con longitudes de onda de 365 nm y 254 nm.

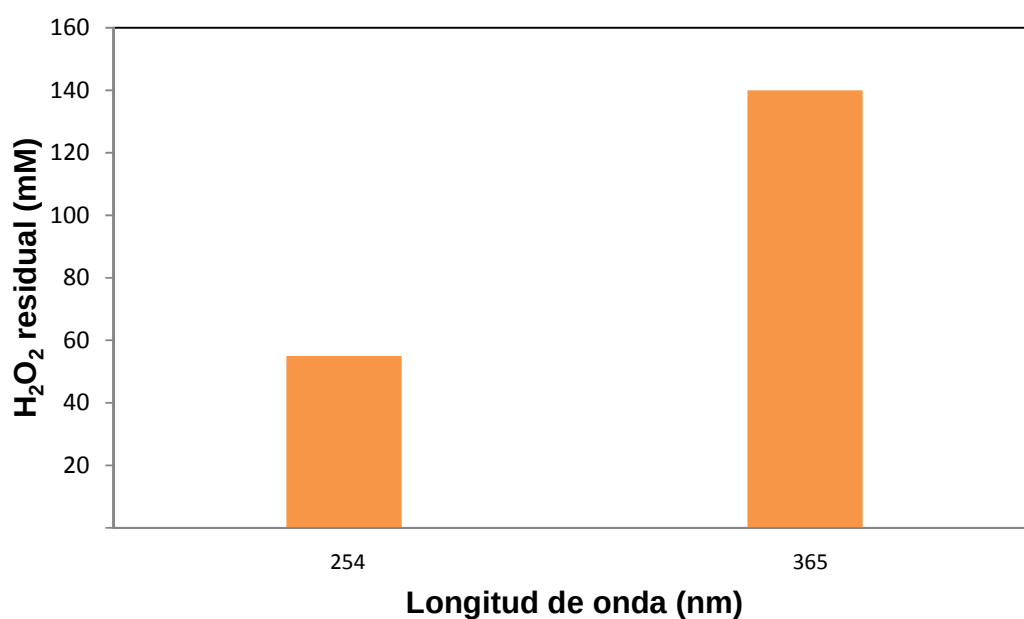
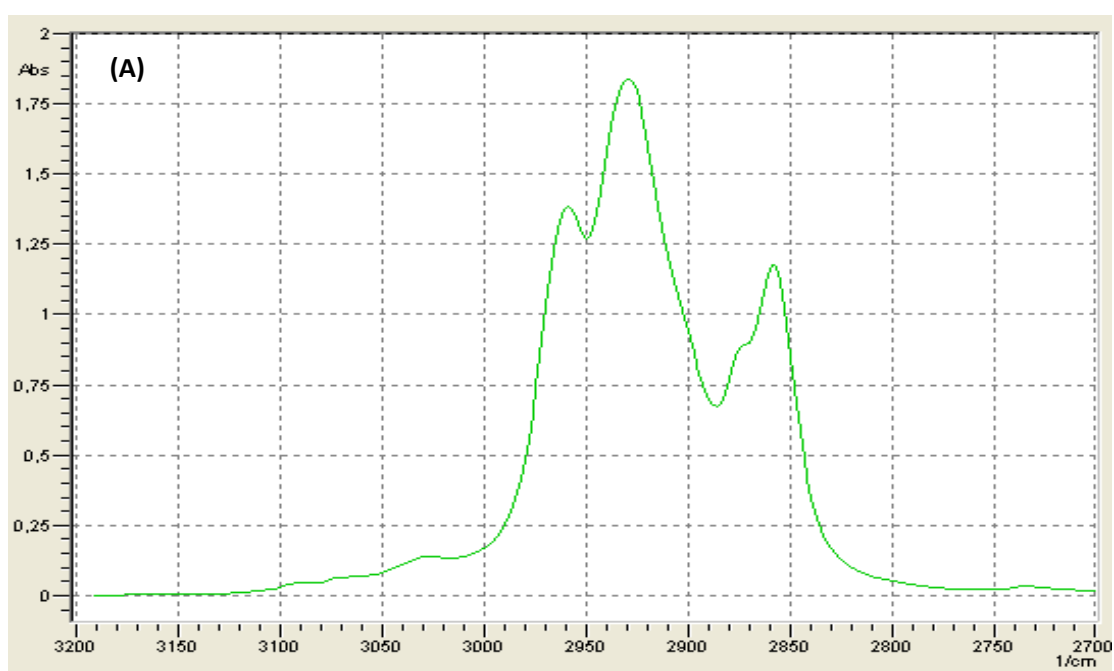


Figura 9.20. Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de reacción aplicando 200 mM H_2O_2 y luz UV con $\lambda = 254$ nm y 365 nm; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Un incremento de la longitud de onda de 275 a 365 nm afecta directamente la cantidad de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. Una menor longitud de onda de la radiación (mayor energía asociada) permite incrementar la generación de

radicales hidroxilos, tal como se mencionó anteriormente, aumentando el consumo de peróxido de hidrógeno en un 40%.

La toxicidad de las muestras no disminuyeron, se mantuvieron entre 100 y 93.98% de inhibición a las 4 horas de reacción tanto al utilizar el sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a 254 nm y 365 nm. Esto concuerda con lo observado en los espectros IR de la muestra original, y para el tratamiento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ tanto para la longitud de onda de 365 nm y 254 nm (Fig. 9.21).



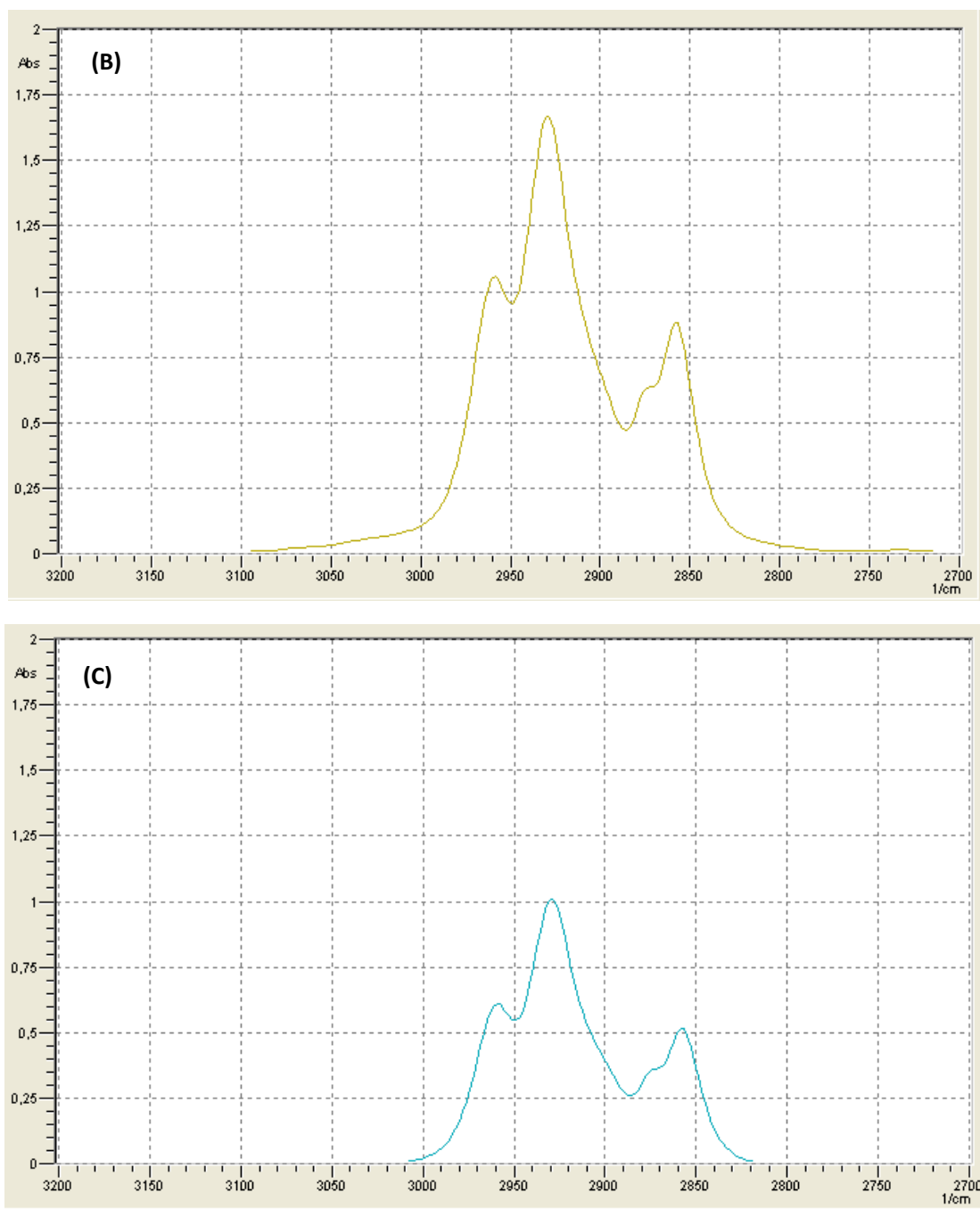


Figura 9.21. Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} de la a) muestra sintética M1, y de muestras luego de 4 horas de reacción aplicando 200 mM H_2O_2 y luz UV con b) $\lambda=254$ nm y c) 365 nm; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

El incremento de la longitud de onda en el tratamiento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ se esperaba que reduzca la eficiencia de degradación de compuestos orgánicos, en comparación a la obtenida con una longitud de onda de 254 nm, sin embargo el incremento de la temperatura de reacción hasta aproximadamente 45 °C al utilizar las lámparas de 365 nm podría haber incidido en que se reduzca aún más la concentración de compuestos orgánicos en el agua, ya sea por volatilización o descomposición térmica, mas no por la acción propia de la radiación UV. En términos generales, el remanente de hidrocarburos presentes a las 4 horas de reacción tanto al utilizar una longitud de onda de 254 nm y 365 nm, aún está por arriba de la norma para ambos tratamientos, mostrando no ser procesos eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas con diesel y gasolina.

9.6. Aguas contaminadas con BTEXs

El mecanismo de oxidación más común de compuestos aromáticos por radicales $\text{OH}^\bullet$ consiste en la adición electrofílica a los anillos [40]. La oxidación del tolueno por radicales hidroxilos produce una mezcla de isómeros del crisol [41], los cuales se han demostrado que se convierten en quinonas, hidroquinonas y finalmente en ácidos carboxílicos alifáticos y CO_2 [42]. Dado que uno de los limitantes en este proceso de oxidación es la generación eficiente de los radicales $\text{OH}^\bullet$, se han estudiado varias formas para la obtención de estos radicales, desde mecanismos biológicos como el uso de enzimas lignolíticas [43], hasta mecanismos químicos como las reacciones de Fenton y foto-Fenton [44]. Otros estudios muestran que los radicales hidroxilos son capaces de degradar compuestos como el metil t-butil éter [45]. Dado que los compuestos de mayor toxicidad, que están en proporciones importantes en las gasolinas de alto octanaje, son los compuestos aromáticos como el benceno, tolueno y xileno, se procede a realizar una muestra sintética con estos tres componentes que permita representar la concentración de BTEX (excluyendo el etilbenceno) del efluente original con el fin de estudiar la degradación de estos compuestos específicamente en el agua por procesos avanzados de oxidación. A esta

436

muestra sintética se la nombra como M2. En la Tabla 9.6 se muestran los resultados de la caracterización de la muestra sintética M2.

Tabla 9.6. Caracterización de la muestra sintética M2.

Parámetro	Unidades	M2
pH	U de pH	7.7-8.0
COT	mg/L	155-183
DQO	mg/L	1434
Toxicidad	%	97.47
BTEX	mg/L	1290

La muestra sintética preparada M2 presenta una elevada concentración de BTEX. La carga orgánica de manera general, está dentro del rango presente en el efluente real y presenta una toxicidad elevada del 97,47%. En la Figura 9.22 se muestra el perfil del EC₅₀ para la muestra sintética M2.

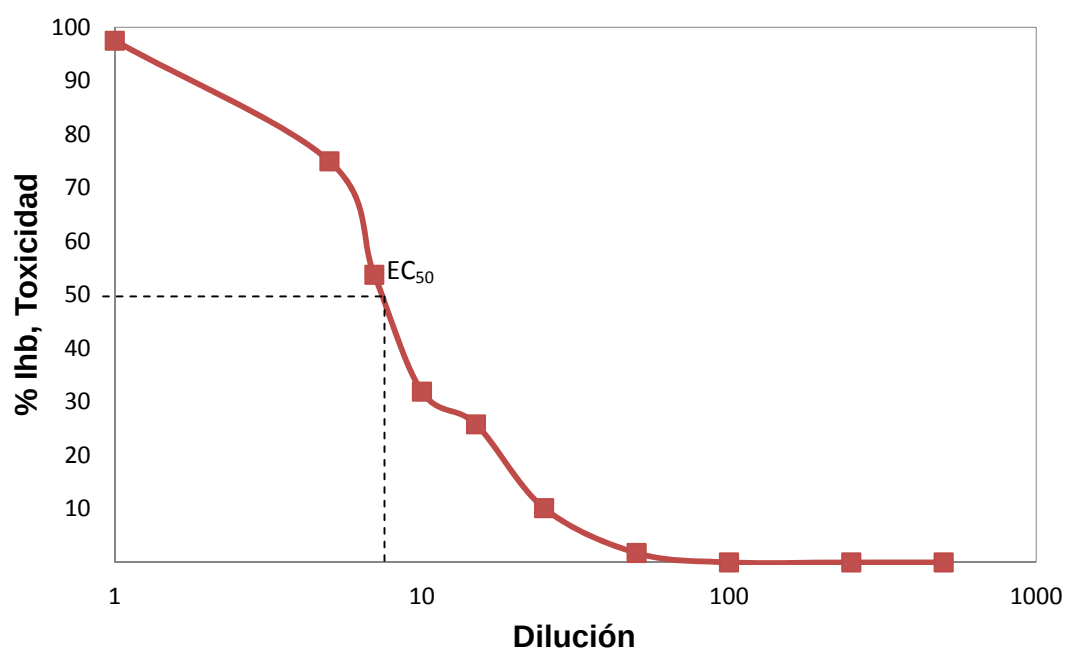


Figura 9.22. EC₅₀ de la muestra sintética M2 contaminada con benceno, tolueno y xileno.

El proceso de foto-Fenton resultó ser eficiente en la degradación de los compuestos orgánicos al aplicar una dosis de 200 mM de H_2O_2 y 1 mM Fe(II) en la muestra contaminada con diesel y gasolina. Un estudio realizado con aguas contaminadas con gasolina confirman la eficiencia de este proceso sobre procesos como la fotocatalisis heterogénea y el tratamiento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; siendo el proceso de foto-Fenton capaz de remover en su totalidad los compuestos BTEX y más del 80% de los compuestos fenólicos intermedios [46].

Se procedió a aplicar los procesos de Fenton y foto-Fenton (UV 254 nm) en las aguas contaminadas con BTEX, utilizando la dosis óptima encontrada en el apartado anterior, dado que no se pudo determinar la eficiencia de los compuestos BTEX en el agua contaminada con diesel y gasolina, dado que la presencia de los hidrocarburos aromáticos policíclicos generaban interferencias. En la Figura 9.23 se muestra la remoción de COT alcanzada durante las 4 horas de reacción para las aguas tratadas por Fenton y foto-Fenton.

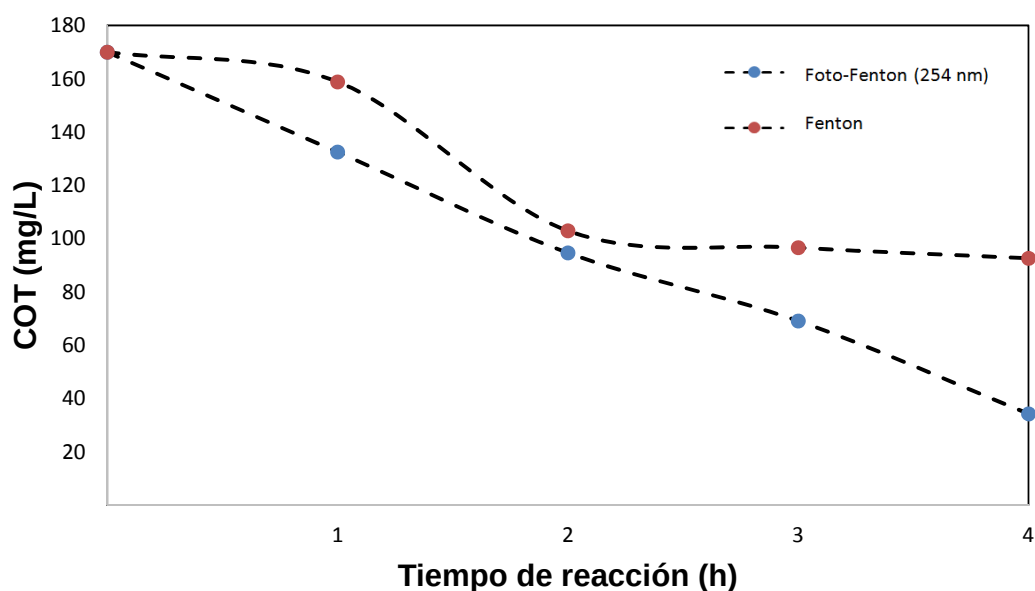


Figura 9.23. Variación del COT durante las reacciones de Fenton y foto-Fenton (UV 254 nm) aplicando una dosis de 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) ; pH 3 y $T=25^\circ\text{C}$.

Las reacciones de Fenton permiten la mineralización del 46% de los compuestos aromáticos presentes en la muestra a 4 horas de reacción. Sin embargo, los resultados confirman que la radiación UV permite incrementar la eficiencia de mineralización de los compuestos aromáticos en un 39%, dado que incrementa la generación de radicales hidroxilo, promoviendo de esta forma las reacciones de oxidación y finalmente la mineralización de los compuestos aromáticos.

En la Figura 9.24 se muestra la cantidad de H_2O_2 residual al cabo de 4 horas de reacción para los procesos de Fenton y foto-Fenton aplicados a la muestra de agua contaminada con BTEX.

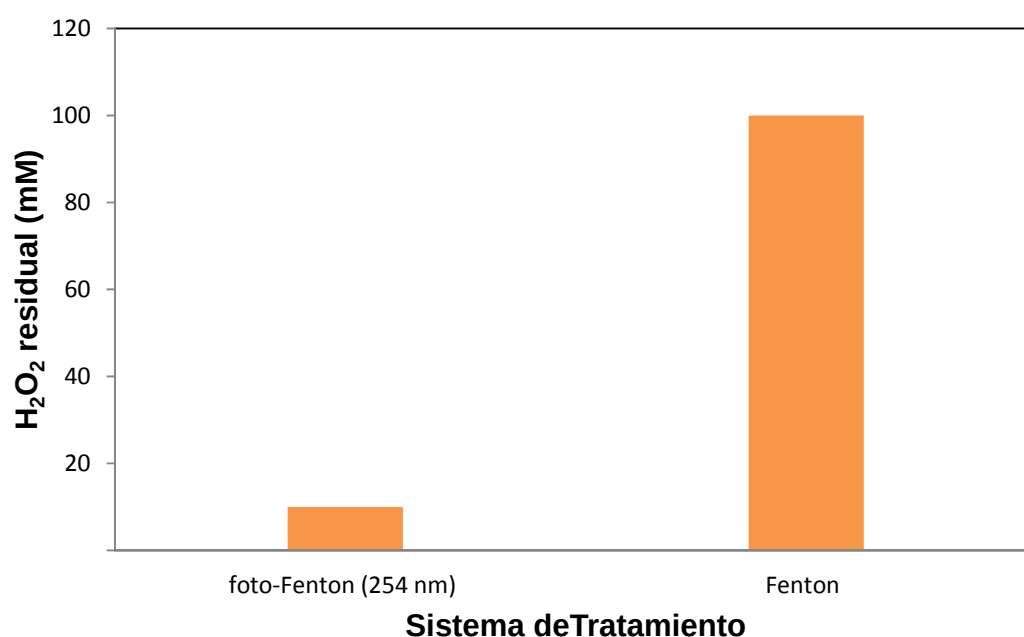
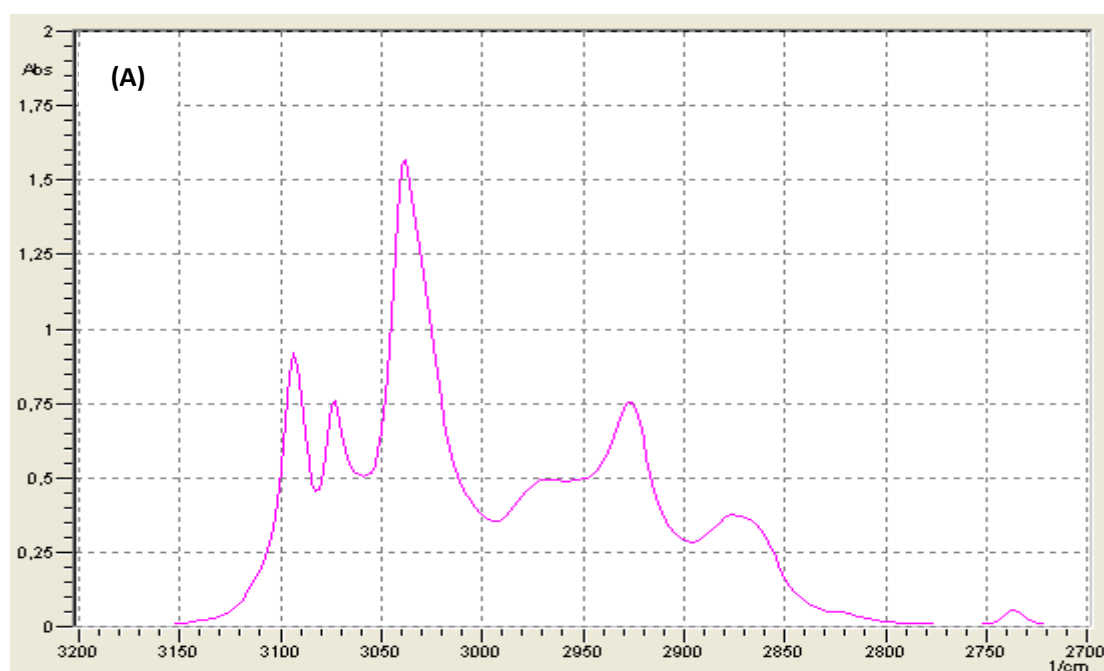


Figura 9.24. Variación del peróxido de hidrógeno residual luego de 4 horas de las reacciones de Fenton y foto-Fenton (UV 254 nm) aplicando 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Para las reacciones de Fenton se tiene un residual de alrededor de 100 mM de H_2O_2 sin reaccionar, lo que representa que ha reaccionado únicamente el

50% del reactivo oxidante que se dosificó al inicio de la reacción. Sin embargo, utilizando la misma dosis de H_2O_2 y Fe(II) , pero aplicando radiación UV se obtiene un remanente de H_2O_2 de 10 mM a las 4 horas de reacción, lo que representa un consumo del 95% del reactivo oxidante. Estos resultados comprueban que la producción de radicales hidroxilo es mucho más rápida al aplicar la radiación UV.

Dado que se conoce que los compuestos aromáticos absorben radiación IR a una frecuencia de 3010 cm^{-1} , se obtuvo el espectro infrarrojo de la muestra sintética M2 original y las tratadas por el proceso de Fenton y foto-Fenton, con el fin de determinar la degradación de los compuestos aromáticos (Figura 9.25).



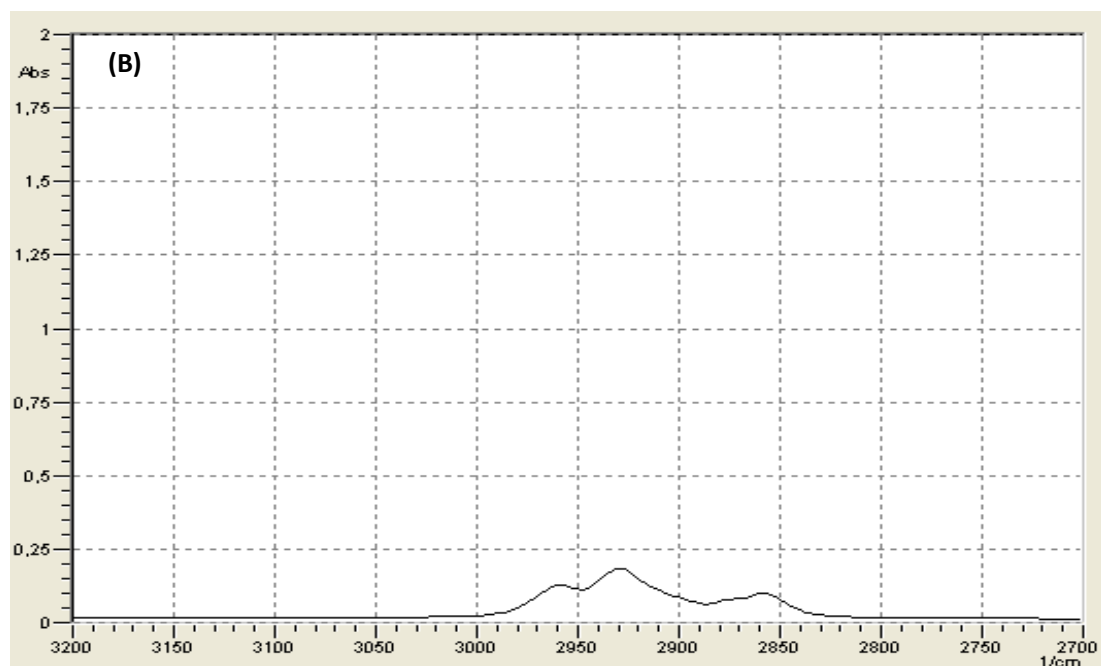


Figura 9.25. Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} de la a) muestra sintética M2, y de muestras luego de 4 horas de reacción aplicando b) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) y c) 200 mM H_2O_2 , 1 mM Fe(II) y luz UV con $\lambda=254$ nm; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

Se evidencia la presencia de compuestos aromáticos en la muestra sintética M2, por la absorción en 3010 cm^{-1} y la degradación de éstos mayor al 90% tanto para el proceso de Fenton como foto-Fenton. La remoción fue estimada a partir de la absorbancia obtenida en el espectro a la longitud de onda indicada, dado que ésta fue calculada por transformada de Fourier. Se observa que no existe una diferencia significativa entre los procesos de Fenton y foto-Fenton con respecto al porcentaje de degradación de los compuestos benceno, tolueno y xileno. El análisis BTEX permite determinar con mayor precisión las remociones de estos compuestos por cromatografía de gases, tal como se muestran en la Tabla 9.7.

Tabla 9.7 Caracterización de la muestra M2 luego de 4 horas de reacción, al aplicar 200 mM H_2O_2 + 1 mM de Fe(II).

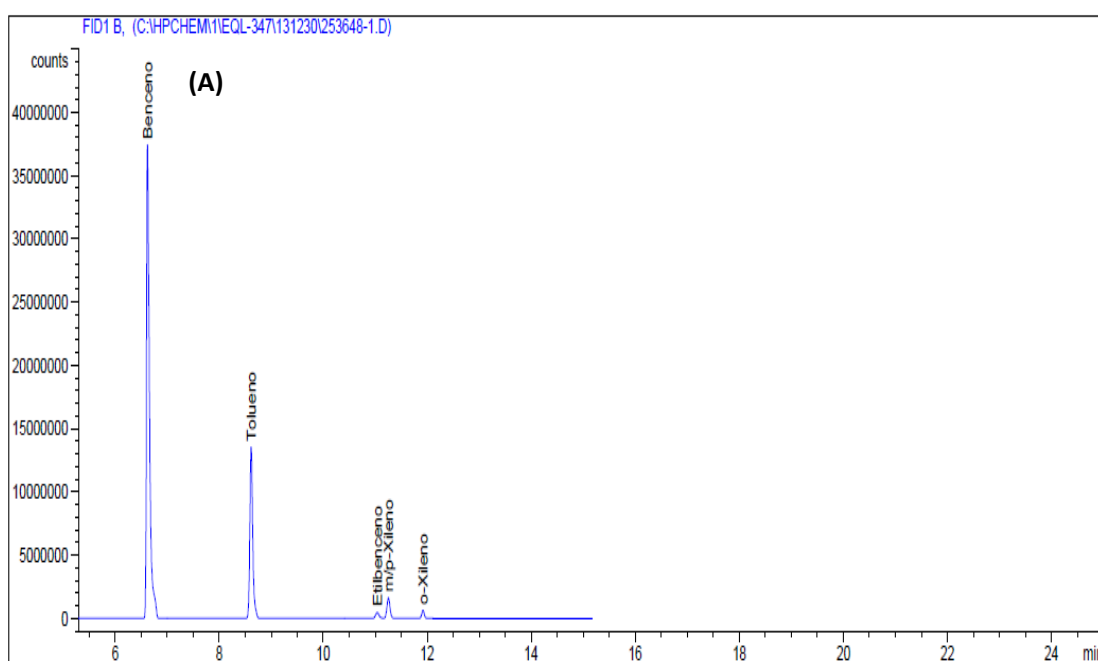
Parámetro	M2	Fenton	Foto-Fenton*
Toxicidad	97.47	NT	NT
COT (mg/L)	170	93	34
DQO (mg/L)	1434	472	50.5
Fenoles (mg/L)	0.05	0.05	0.05
BTEX (mg/L)	1290	15.9	0.561

*Se utilizó lámparas UV con longitud de onda de 254 nm

Existe un remanente de COT debido a compuestos secundarios formados a partir de la degradación de los anillos aromáticos. El radical $\text{OH}\cdot$ Al degradar el benceno por ejemplo, forma intermedios como el radical hydroxyciclohexadienil, los cuales por la reacción cíclica de Fenton se oxidan y producen fenoles, que a su vez se convierten en compuestos más solubles en agua como los catecoles y finalmente se mineralizan en su totalidad si existe aún disponibilidad de radicales hidroxilo [47]. Los resultados muestran que la concentración de fenoles tanto al inicio como al final se mantiene en 0.05 mg/L, lo cual se encuentra por debajo de

límite permisible. Así mismo se observa la total destoxificación de la muestra de agua tanto con Fenton como con foto-Fenton.

En Figura 9.26 se muestra el cromatograma del análisis realizado de BTEX a la muestra sintética, al agua tratada por los procesos de Fenton y por el proceso foto-Fenton



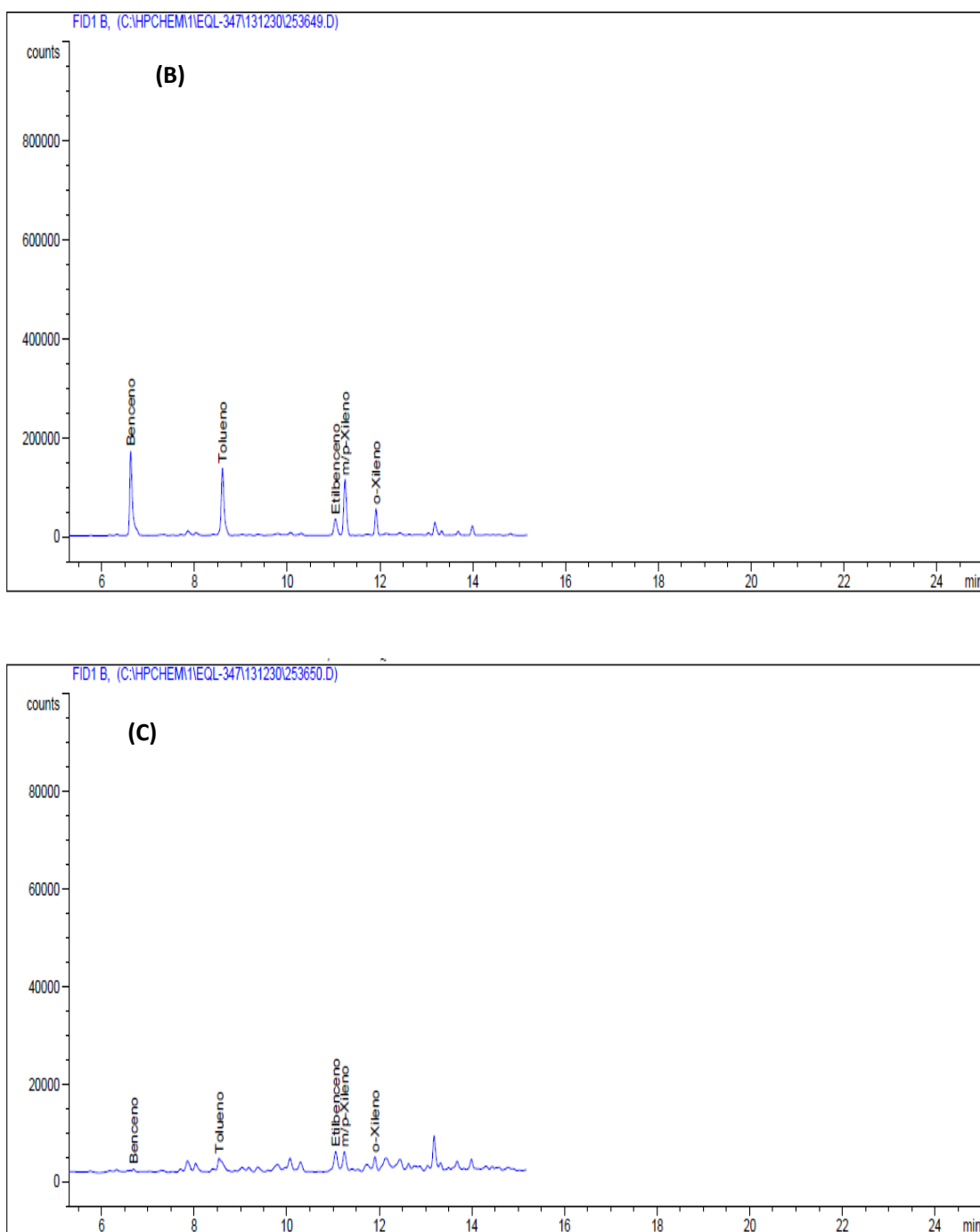


Figura 9.26. Cromatograma realizado para la determinación de BTEX en a) la muestra M2 original y las muestras luego de los procesos de Fenton y foto-Fenton aplicando b) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II), y c) 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II)/UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$); pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

La remoción de los compuestos BTEX en la muestra sintética M2 es de 98.78% al tratar la muestra por el proceso Fenton y de 99.96% por el proceso de foto-Fenton. Sin embargo, a pesar de las elevadas remociones, considerando que la concentración de compuestos BTEX es sumamente elevada, las concentraciones finales no cumplen con los límites establecidos en la normativa ecuatoriana.

Los compuestos presentes a una hora de las reacciones de Fenton presentaron una toxicidad del 53.37%, mientras que para las reacciones de foto-Fenton a una hora de reacción ya no existían compuestos tóxicos. Esto no significa que a lo largo de la reacción no existió la formación de compuestos intermediarios tóxicos, sin embargo a la cuarta hora de reacción se evidenció que el agua es no tóxica.

9.7 Tratamiento de aguas reales contaminadas con hidrocarburos

Las aguas contaminadas con hidrocarburos pueden originarse durante el proceso de extracción del crudo, en las refinerías donde se procesa el crudo, así como en las estaciones de almacenamiento y distribución de los derivados hidrocarburíferos.

9.7.1 Efecto del pH en la carga orgánica del efluente residual

Con el objetivo de verificar el cambio que pueda ser producido por la variación del pH sobre los parámetros iniciales de la muestra cruda, se realizaron pruebas tomando muestras de 50 ml del agua residual en cuestión y se modificó su pH inicial de 5.56 a valores de 3, 4, 5 y 6 empleando soluciones concentradas de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio a 25°C. Se seleccionó el COT como parámetro indicador, midiéndose luego de 1 hora de haberse regulado la muestra (Figura 9.27).

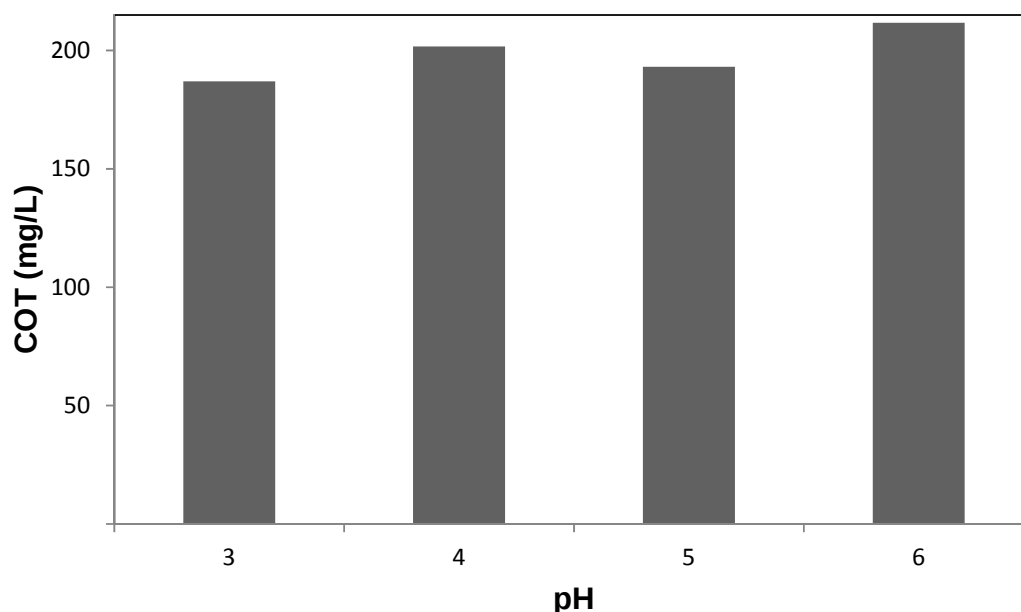


Figura 9.27. COT de la muestra a un rango de pH de 3 a 6.

Como se puede observar al reducir el pH no se afectan significativamente los valores de COT de la muestra, sin embargo, de acuerdo a estudios previos, a pH bajos el mecanismo de producción de radicales hidroxilos por las reacciones Fenton incrementa su eficiencia [48], por lo que las próximas pruebas a realizar serán llevadas a cabo a pH 3 y temperatura ambiente.

9.7.2 Aplicación de procesos avanzados de oxidación

A continuación se aplica la dosis óptima de reactivos de Fenton determinada en el apartado 9.5 para aguas contaminadas con Diesel y Gasolina. Dado que el proceso de foto-Fenton fue el más eficiente, se procede a aplicarlo a dos longitudes de onda (254 y 365 nm), para verificar su efecto en el efluente real. Además se realizaron pruebas aplicando el proceso de Fenton y solo peróxido de hidrógeno con el fin de comparar la eficiencia de mineralización y degradación de compuestos orgánicos. En la Figura 9.28 se muestra la remoción de COT cada hora durante 4 horas de reacción del tratamiento foto-Fenton, así como la aproximación gráfica a una cinética de pseudo primer orden.

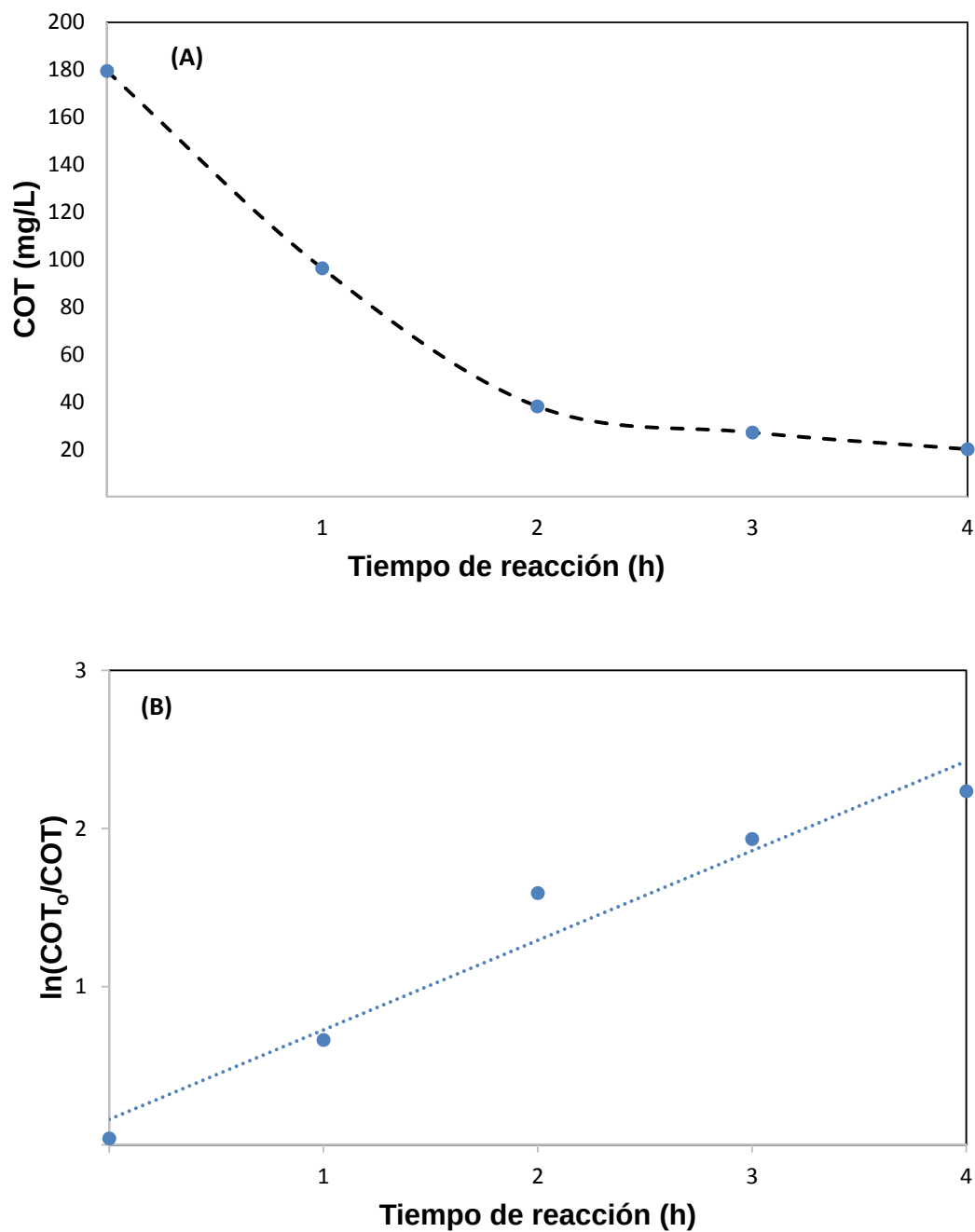


Figura 9.28. a) Variación del COT y b) relación de pseudo primer orden $\ln(COT_0/COT)$ durante las reacciones de foto-Fenton ($\lambda=254$ nm) aplicando 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II); pH 3, $T=25^\circ C$.

La constante de velocidad de pseudo primer orden estimada gráficamente es de $0.566\ h^{-1}$ con un coeficiente de correlación R^2 de 0.96. Así mismo, se

determinó que la cantidad de H_2O_2 residual es de 5 mM, lo cual indica un consumo del reactivo oxidante del 95% a las 4 horas de reacción. En la Figura 9.29 se muestran los resultados de la remoción de COT alcanzada a las 4 horas de reacción para los tratamientos de solo peróxido de hidrógeno, Fenton y foto-Fenton a 254 nm y 365 nm.

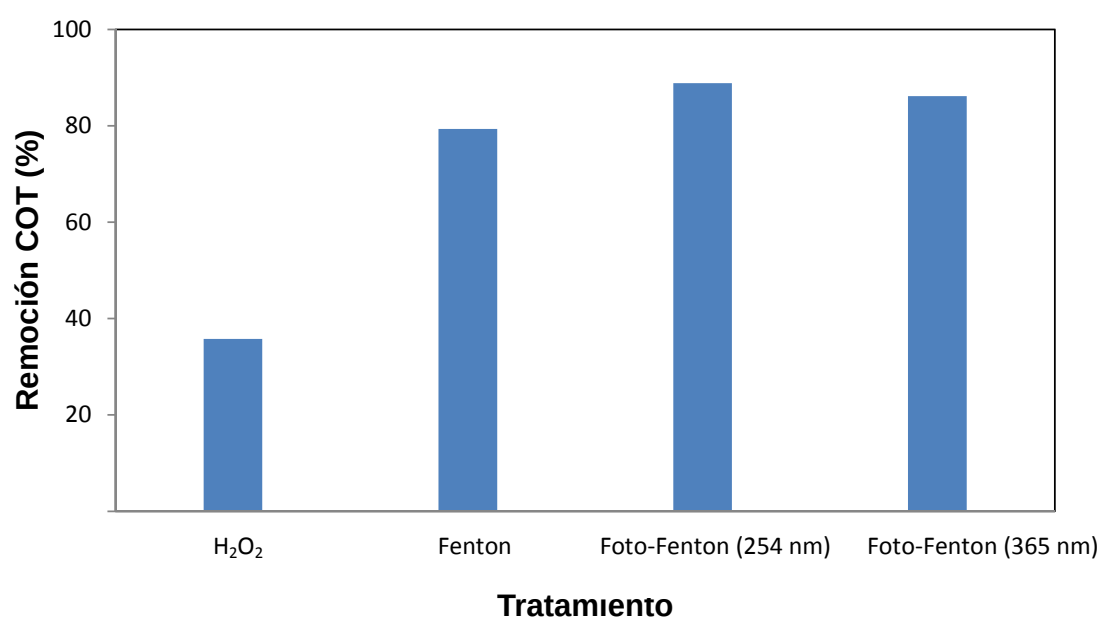


Figura 9.29. Remoción del COT luego de 4 horas de las reacciones de solo peróxido de hidrógeno, Fenton y foto-Fenton ($\lambda = 254 \text{ nm}$ y 365 nm) aplicando 200 mM de H_2O_2 y 1 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

La remoción alcanzada al aplicar solo peróxido de hidrógeno es del 35.8%, mientras que esta se incrementa al aplicar los procesos de Fenton y foto-Fenton. Se observa que no existe una diferencia significativa en la eficiencia de mineralización de los compuestos orgánicos presentes en el efluente real, al aumentar la longitud de onda de la radiación UV en el proceso de Fenton, pero por su parte, el proceso de foto-Fenton alcanza una eficiencia de mineralización que es 14% mayor a la que se alcanza con Fenton. En la Figura 9.30 se muestran los valores de DQO alcanzados a las 4 horas de tratamiento de solo peróxido de hidrógeno, Fenton y foto-Fenton a 254 nm.

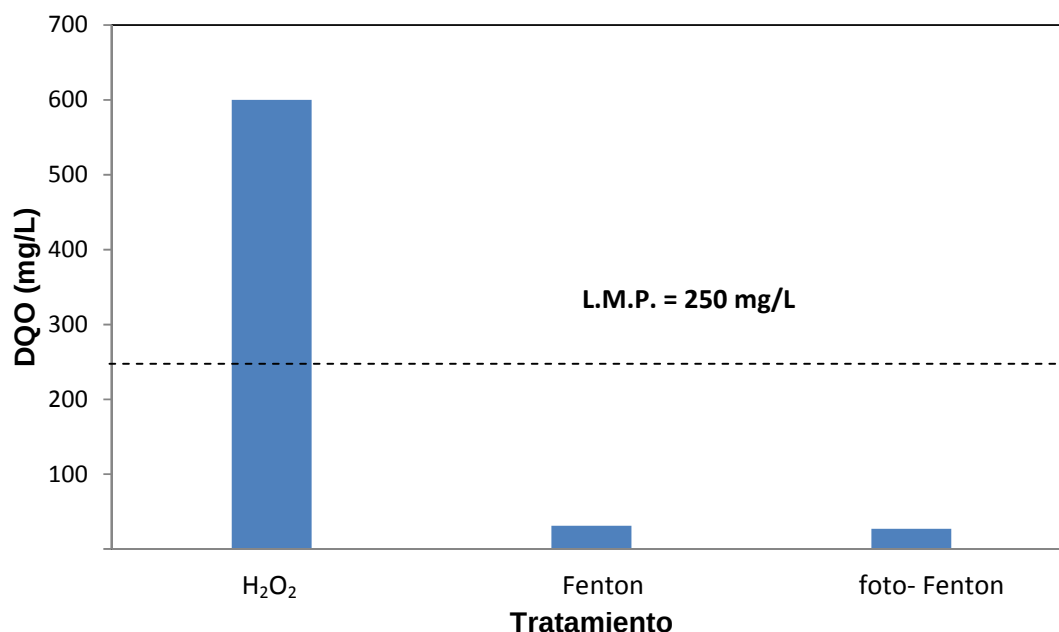


Figura 9.30 Variación de la DQO luego de 4 horas de las reacciones de solo peróxido de hidrógeno, Fenton y foto-Fenton ($\lambda = 254$ nm y 365 nm) aplicando 200 mM de H₂O₂ y 1 mM Fe(II); pH 3, T=25°C.

Se observa que el tratamiento con solo H₂O₂ no permite llegar a los límites establecidos por la normativa ecuatoriana en cuanto a la DQO, mientras que tanto el proceso de Fenton como foto-Fenton alcanzan remociones mayores al 98%.

En la Tabla 9.8 se realiza la comparación de los procesos de Fenton y foto-Fenton en la degradación de los compuestos orgánicos presentes después de las 4 horas de tratamiento.

Tabla 9.8. Caracterización del efluente real luego de 4 horas de reacción, al aplicar 200 mM H₂O₂ + 1 mM de Fe(II).

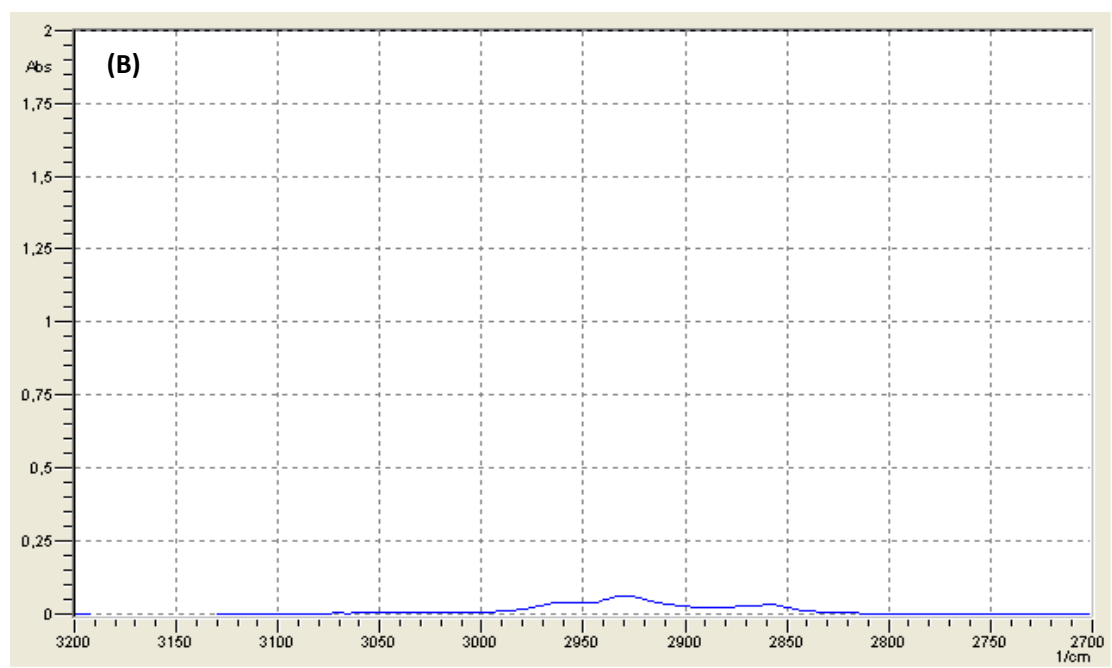
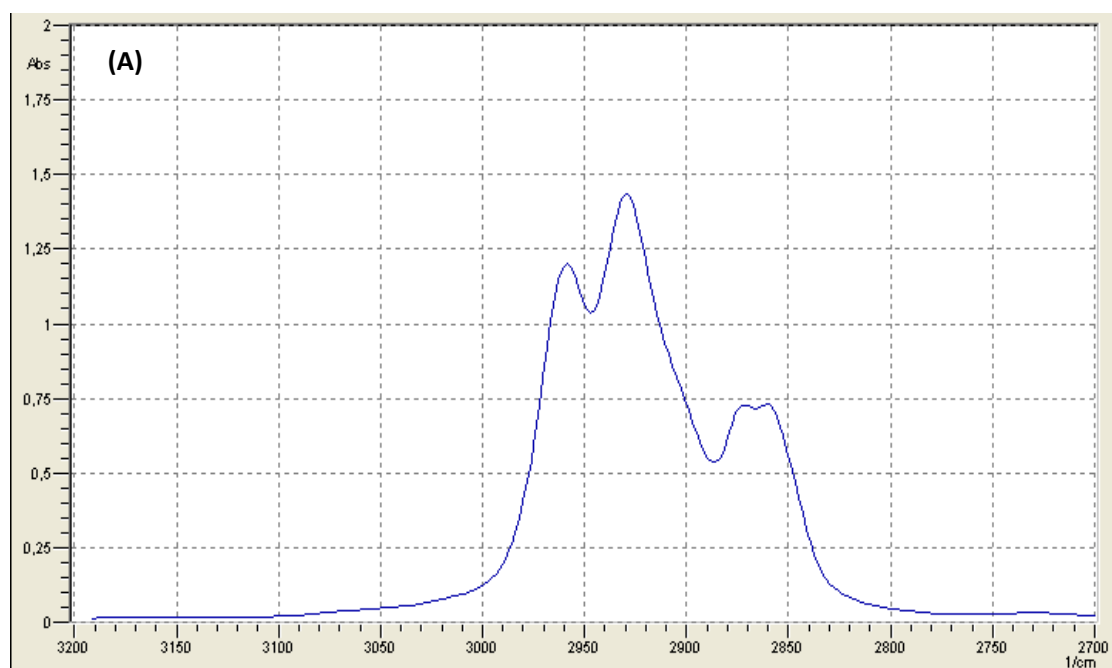
Parámetro	Efluente original	Fenton	Foto-Fenton*
DQO (mg/L)	2225	31	27
TPHs (mg/L)	443	20,27	16,74
COT (mg/L)	186,9	37,1	25,8

Parámetro	Efluente original	Fenton	Foto-Fenton*
Fenoles (mg/L)	0,28	0,01	0,11
Toxicidad (%)	89	NT	NT

*Se utilizó lámparas UV con longitud de onda de 365 nm

Se evidencia la degradación completa de los hidrocarburos presentes en el efluente; sin embargo, existe un remanente de COT debido a compuestos secundarios formados a partir de la degradación de las cadenas de carbono, propias de los compuestos aromáticos y alifáticos en la muestra original. Por otro lado, se observa que tanto el proceso de Fenton como foto-Fenton permiten la destoxificación total del efluente, mientras que los resultados muestran que al tratar la muestra solo con peróxido de hidrógeno (200 mM) la toxicidad se mantiene en 89% de inhibición,.

En la Figura 9.31 se presenta el espectro IR del efluente original y de las muestras tratadas por Fenton y foto-Fenton (UV 365 nm). Los compuestos aromáticos estudiados absorben radiación IR a una frecuencia de 3010 cm^{-1} . De esta forma se puede estudiar su degradación por espectrometría infrarroja, mas no se tiene un valor de TPH medido a 2930 cm^{-1} dado que la muestra está conformada únicamente de compuestos aromáticos.



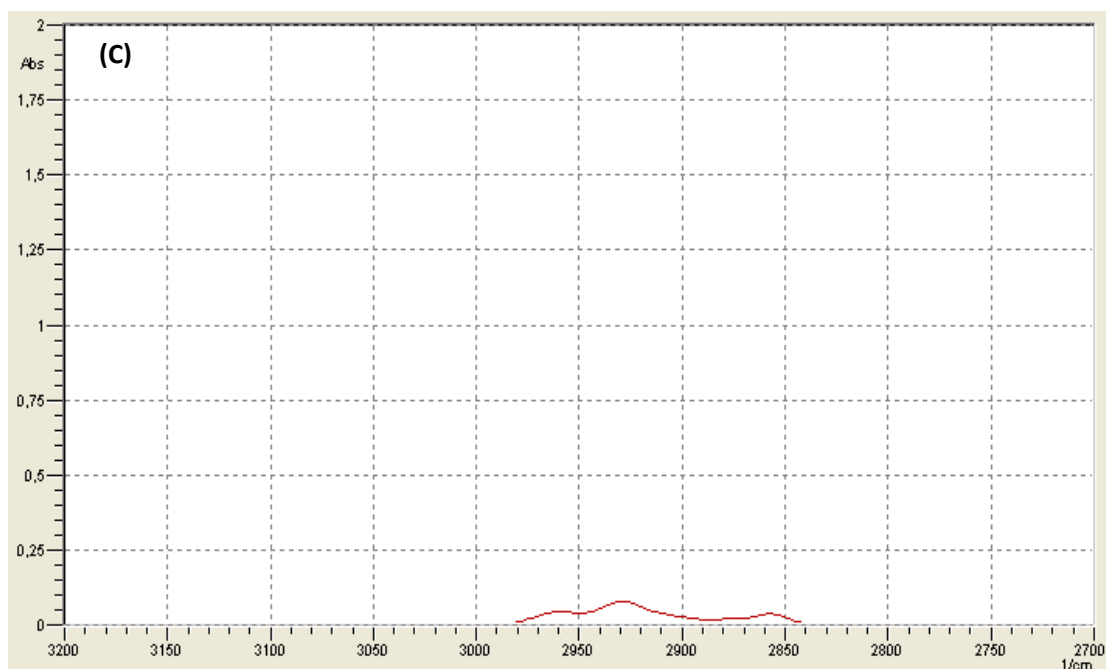


Figura 9.31. Espectro IR de 3200 a 2700 cm^{-1} del a) efluente real, y de muestras luego de 4 horas de las reacciones de: b) Fenton y c) foto-Fenton ($\lambda=254 \text{ nm}$) aplicando 200 mM H_2O_2 y 1 mM Fe(II) ; pH 3, $T=25^\circ\text{C}$.

No se observa presencia de compuestos aromáticos en el agua de los pozos de monitoreo que están sometidos a remediación ambiental. Esto se debe básicamente a que el agua fue previamente tratada por aireación y los compuestos volátiles de la gasolina se removieron fácilmente, por lo que la contaminación básicamente está ocurriendo por diesel. La eficiencia de degradación de los hidrocarburos es de 95.6% por el proceso de Fenton y 96.4% por foto-Fenton. Se observa que no existe diferencia significativa en la eficiencia de la degradación. En la Figura 9.32 se muestran los resultados de TPH obtenidos a 1 y 4 horas de reacción, para los dos tratamientos aplicados.

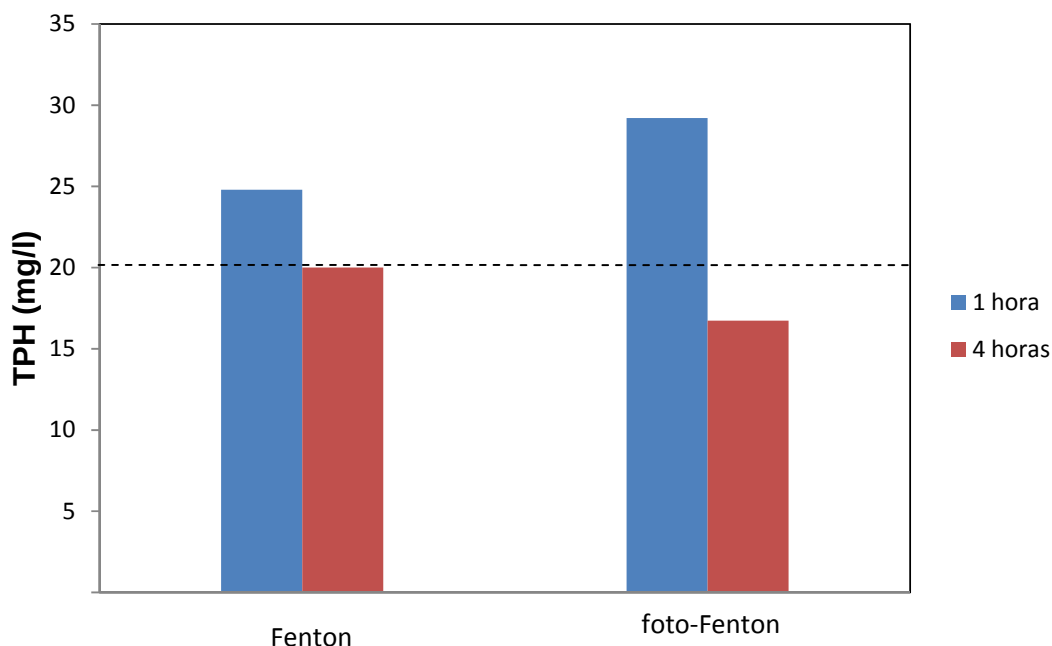


Figura 9.32. Variación del TPH luego de 1 y 4 horas de las reacciones de Fenton y foto-Fenton ($\lambda = 254 \text{ nm}$) aplicando 200 mM de H_2O_2 y 1 mM Fe(II) ; pH 3, $T = 25^\circ\text{C}$.

El TPH se reduce en un 89% durante la primera hora de reacción, mientras que a las 4 horas de reacción alcanza el 96% para el tratamiento de Fenton. El uso de radiación UV (254 nm) permite incrementar la remoción a la primera hora de reacción hasta un 94%. En ambos casos se logra llegar por debajo del límite máximo permisible a las 4 horas de reacción.

Vale recalcar, que el trabajo de descontaminación de estas aguas está encaminado a liberar compuestos orgánicos tóxicos a las aguas freáticas que residen en el subsuelo de estaciones de servicio, sitios de almacenamientos de combustibles, y estaciones de producción de petróleo y gas. Considerando que estas aguas no tienen fines de reuso ni riego, se consideró no necesaria la utilización de procedimientos biológicos de recuperación más aun porque los resultados de los análisis de las aguas tratadas por las TAOs ya revelaban concentraciones de compuestos hidrocarburíferos muy bajas que están inclusive por debajo de los límites permisibles establecidos en las normas ambientales de control, en Ecuador y en Iberoamérica.

9.8. Propuesta del sistema de tratamiento

A continuación se presenta una estimación de los costos que conlleva el consumo de los reactivos de Fenton y la radiación UV. Esto se realiza con el fin de definir un tratamiento no solo por la eficacia de remoción de los contaminantes, sino también en función del costo por m³ de agua tratada. En la Tabla 9.9 se presenta un resumen de los procesos aplicados, junto con el costo para cada uno de ellos.

Para la determinación del coste por aplicación de radiación UV se emplea el parámetro EE/O (Electrical Energy per order) dado por la Ec. 6 [48].

$$EE/O = \frac{P \times t}{60 \times V \times \log\left(\frac{C_0}{C}\right)} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde P es la potencia de la lámpara, t es el tiempo de exposición, V es el volumen de la muestra, Co es la Concentración de materia orgánica inicial, C es la Concentración de materia orgánica final. Se considera un volumen de agua tratada en cada experimento de 0,25 litros y el uso de 4 lámparas de UV de 16 Watts c/u en los tratamientos de foto-Fenton efectuados a 254 nm y 15 Watts c/u al utilizar lámparas de 365 nm.

Tabla 9.9. Resultados de la remoción de contaminantes en el agua contaminada por hidrocarburos, por diferentes tratamientos.

Proceso	Dosis (mM)		Remoción COT (%)	Costes de tratamiento (\$/m ³)
	H ₂ O ₂	Fe(II)		
Fenton	200	1	76	14.16
Foto-Fenton (365 nm)	200	1	86	15.25

Proceso	Dosis (mM)		Remoción COT (%)	Costes de tratamiento (\$/m ³)
	H ₂ O ₂	Fe(II)		
Foto-Fenton (254 nm)	200	1	89	16.28

*Calculado a partir del USD/kWh [49]

Actualmente no se realiza un tratamiento a las aguas contaminadas con diesel y gasolina en las estaciones de servicio. Lo único que se realiza es la separación de las fases y la fase no acuosa se envía a un gestor ambiental, para incineración. El agua que queda es enviada al alcantarillado público. Se ha encontrado contaminación del agua de pozos aledaños a la zona por presencia de hidrocarburos. Se recomienda el tratamiento de Fenton el cual podría ser aplicado *in situ* con el fin de descontaminar aguas-de forma puntual.

9.9. Conclusiones

- El agua de los pozos de monitoreo de las estaciones de servicio investigadas, al presentar una contaminación mayor por diesel, evidencia una menor concentración de compuestos aromáticos. Los compuestos alifáticos del diesel fueron mineralizados hasta un 79% por el proceso de Fenton. Se evidenció que el proceso de foto-Fenton no incrementó de forma significativa la eficiencia de mineralización de los compuestos alifáticos.
- Los compuestos aromáticos se mineralizan de forma más eficiente por el proceso de foto-Fenton que por el proceso de Fenton, lo cual se observa en las aguas contaminadas con benceno, tolueno y xileno, así como en la muestra sintética con diesel y gasolina, donde la concentración de aromáticos fue predominante.
- El proceso de foto-Fenton es 34% más eficiente que el proceso de Fenton, en cuanto a la mineralización de los compuestos orgánicos presentes para las aguas contaminadas con benceno tolueno y xileno.

- Se alcanzó una degradación de más del 90% del total de hidrocarburos a las 2 horas de reacción tanto en la muestra sintética como en la muestra real de agua contaminada.
- Dado que el tratamiento se lo aplica generalmente en el sitio de contaminación, se recomienda el tratamiento de Fenton con una dosis de 200 mM H_2O_2 + 1 mM de Fe(II). De esta forma se alcanza una destoxificación total de efluente, y se llega a los límites máximos permisibles en parámetros como fenoles y DQO.
- El tratamiento de foto-Fenton permite la degradación de los compuestos orgánicos tóxicos presentes en la muestra contaminada con benceno, tolueno y xileno, convirtiéndolos en un 84% en CO_2 y en un 16% en compuestos orgánicos no tóxicos a 4 horas de reacción.
- Las reacciones de foto-Fenton permiten la degradación del 90% de los hidrocarburos presentes en las aguas contaminadas con diesel y gasolina, lo que permite descargar el efluente de sitios de expendio de combustibles con un TPH inferior al límite permisible según la norma ecuatoriana (20 mg/L).
- La radiación UV permite incrementar la eficiencia y cinética de las reacciones de Fenton en la degradación y mineralización de compuestos orgánicos y la destoxificación del agua. No existe una diferencia significativa en la eficiencia de remoción de COT al variar la longitud de onda de la radiación UV durante el proceso de foto-Fenton.

9.10. Bibliografía

- [1] Ministerio de Trabajo y asunto Sociales, España. Fichas Internacionales de Seguridad Química. Butano (gas licuado) y Tolueno. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
- [2] Ministerio de Trabajo y asunto Sociales, España. Fichas Internacionales de Seguridad Química. Tolueno. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
- [3] Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H. D., & Peral, J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53(10), 1211-1220.
- [4] Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55(9), 1235-1243.
- [5] García, A. y Martínez, C. (2005). Análisis de metodologías para la caracterización y remediación de acuíferos contaminados por líquidos en fase no acuosa . Bol. Geológico y Minero, 116 (1): 65-78.
- [6] EPA. (2007). Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 20th Edition, United States.
- [7] Jou, C. J. G., & Huang, G. C. (2003). A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 463-469.
- [8] Habs et al., 1980. Local carcinogenicity of some environmentally relevant polycyclic aromatic hydrocarbons after lifelong topical application to mouse skin. *Arch. Gerschwulstforsch.* 50: 266-274.

- Yan, L., Ma, H., Wang, B., Mao, W., & Chen, Y. (2010). Advanced purification of petroleum refinery wastewater by catalytic vacuum distillation. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1), 1120-1124..
- [9] El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A., & Makhoul, S. (2009). Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 91(1), 180-185.
- [10] Yan, L., Ma, H., Wang, B., Wang, Y., & Chen, Y. (2011). Electrochemical treatment of petroleum refinery wastewater with three-dimensional multi-phase electrode. *Desalination*, 276(1), 397-402.
- [11] Teodosiu, C. C., Kennedy, M. D., Van Straten, H. A., & Schippers, J. C. (1999). Evaluation of secondary refinery effluent treatment using ultrafiltration membranes. *Water Research*, 33(9), 2172-2180..
- [12] Misiti, T., Tezel, U., & Pavlostathis, S. G. (2012). Fate and effect of naphthenic acids on oil refinery activated sludge wastewater treatment systems. *Water Research* 47(1), 449-60.
- [13] Mizzouri, N. S., & Shaaban, M. G. (2013). Kinetic and hydrodynamic assessment of an aerobic purification system for petroleum refinery wastewater treatment in a continuous regime. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol 83, 1-9.
- [14] Cheryan, M., & Rajagopalan, N. (1998). Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. *Journal of Membrane Science*, 151(1), 13-28..
- [15] Rajkumar, K., Muthukumar, M., & Sivakumar, R. (2010). Novel approach for the treatment and recycle of wastewater from soya edible oil refinery industry—An economic perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(10), 752-758.

- [16] Shahrezaei, F., Mansouri, Y., Zinatizadeh, A. A. L., & Akhbari, A. (2012). Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO₂ Nanoparticles. *Powder Technology*, 221, 203-212.
- [17] Shariati, S. R. P., Bonakdarpour, B., Zare, N., & Ashtiani, F. Z. (2011). The effect of hydraulic retention time on the performance and fouling characteristics of membrane sequencing batch reactors used for the treatment of synthetic petroleum refinery wastewater. *Bioresource Technology*, 102(17), 7692-7699.
- [18] Zhong, J., Sun, X., & Wang, C. (2003). Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Separation and Purification Technology*, 32(1), 93-98.
- [19] Yavuz, Y., Koparal, A. S., & Ögütveren, Ü. B. (2010). Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination*, 258(1), 201-205.
- [20] Demirci, Ş., ErdoĖan, B., & Özcimder, R. (1998). Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids. *Water Research*, 32(11), 3495-3499.
- [21] Gao, B. Y., Yue, Q. Y., & Wang, Y. (2007). Coagulation performance of polyaluminum silicate chloride (PASiC) for water and wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 56(2), 225-230.
- [22] Abdelwahab, O., Amin, N. K., & El-Ashtoukhy, E. S. (2009). Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2), 711-716.
- [23] R.B.A. Souza, L.A.M. Ruotolo. (2013). Electrochemical treatment of Oil Refinery Using Boron-Doped Diamond Anodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 1(3), 544-551.

- [24] J.C. Zhang, Y.H. Wang L.F. Song, J.Y. Hu, S.L. (2004). Feasibility Investigation of Refinery Wastewater Treatment by Combination of PACs and Coagulant with Ultra filtration. *Desalination*, Vol 174 (3), 247-256.
- [25] Yeh, C., Hsu, C. Y., Chiu, C. H., & Huang, K. L. (2008). Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2), 562-569.
- [26] Oh, S. Y., & Shin, D. S. (2013). Treatment of Diesel-Contaminated Soil by Fenton and Persulfate Oxidation with Zero-Valent Iron. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, Vol 23 (2), 180-193.
- [27] Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J. A., Domènech, X., & Peral, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(1), 63-74.
- [28] Nam, K., Rodriguez, W., & Kukor, J. J. (2001). Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*, 45(1), 11-20.
- [29] Moraes, J. E. F., Quina, F. H., Nascimento, C. A. O., Silva, D. N., & Chiavone-Filho, O. (2004). Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 1183-1187.
- [30] Galvão, S. A. O., Mota, A. L., Silva, D. N., Moraes, J. E. F., Nascimento, C. A., & Chiavone-Filho, O. (2006). Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *Science of the Total Environment*, 367(1), 42-49.

- [31] Aranda, E., Marco-Urrea, E., Caminal, G., Arias, M. E., García-Romera, I., & Guillén, F. (2010). Advanced oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) by *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1), 181-186..
- [32] Rivas, F. J., Beltran, F. J., Frades, J., & Buxeda, P. (2001). Oxidation of phydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*, 35(2), 387-396.
- [33] Texto Unificado de la Legislación Ambiental (TULSMA). (2007). Control y Prevención de la Contaminación, Tomo V. De la Calidad Ambiental, Anexo 1.
- [34] Lin, S. H., & Lo, C. C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31(8), 2050-2056.
- [35] Baxendale, J. H., & Wilson, J. A. (1957). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society*, 53, 344-356.
- [36] Prat, C., Vicente, M., & Esplugas, S. (1988). Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Water Research*, 22(6), 663-668.
- [37] Prat, C., Vicente, M., & Esplugas, S. (1988). Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Water Research*, 22(6), 663-668.
- [38] Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet

- radiation. *The Journal of the International Ozone Association*, Vol 9 (4), 335-352.
- [39] Walling, C., & Johnson, R. A. (1975). Fenton's reagent. V. Hydroxylation and side-chain cleavage of aromatics. *Journal of the American Chemical Society*, 97(2), 363-367.
- [40] N. Moschonas, D. Danalatos, S. Glavas. (1999). The effect of O₂ and NO₂ on the ring retaining products of the reaction of toluene with hydroxyl radicals, *Atmos. Environ.* 33 111–116.
- [41] Flox, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Arias, C., & Brillas, E. (2007). Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75(1), 17-28.
- [42] Aranda, E., Marco-Urrea, E., Caminal, G., Arias, M. E., García-Romera, I., & Guillén, F. (2010). Advanced oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) by *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1), 181-186.
- [43] Kavitha V, Palanivelu K (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton Processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55: 1235-43.
- [44] Lin, S. H., & Lo, C. C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31(8), 2050-2056.
- [45] Tiburtius, E. R. L., Peralta-Zamora, P., & Emmel, A. (2005). Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 126(1), 86-90.

- [46] Sahinde Demirci, Baki Erdogan, Redep Ozcimder. (1988). Wastewater eum refinery, Kirikkale,Turkey using some coagulants and turkish clays as coagulant aids. Elsevier Science, Water Research. Vol. 32, No. 11, pp. 3495-99.
- [47] Burbano, A. A., Dionysiou, D. D., Suidan, M. T., & Richardson, T. L. (2005). Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. Water Research, 39(1), 107-118.
- [48] Bolton J. R. (2001) Ultraviolet applications handbook, 2nd ed. Bolton Photoscience Inc. Edmonton, Canadá
- [49] Consejo Nacional de Electricidad. Página Web: www.conelec.gob.ec. Actualizado hasta 2012.

CAPÍTULO 10

RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES



10. Resumen y conclusiones generales

En el presente trabajo de investigación se han establecido los procedimientos más eficientes para el tratamiento de las aguas residuales provenientes de industrias agropecuarias, alimenticias, gráficas, textileras e hidrocarburíferas presentes en Ecuador.

En primer lugar hay que indicar que se ha puesto de manifiesto que dependiendo de la industria en estudio un pretratamiento mediante la regulación del pH puede dar lugar a procesos de precipitación de la materia orgánica el cual facilita su posterior tratamiento. En las aguas de la industria agropecuaria e hidrocarburífera no se ha observado ningún efecto en la regulación del pH. En cambio, en determinados casos, en las aguas residuales de las industrias de alimentos y textil la regulación del pH a valores ácidos puede dar lugar a importantes reducciones del COT y DQO. Por su parte, en la industria gráfica claramente es fundamental la regulación del pH y su posterior filtración para optimizar los posteriores tratamientos de oxidación.

En las Figuras 10.1 a 10.6 se compara, en las mejores condiciones obtenidas, la eficiencia del tratamiento con H_2O_2 sólo, Fenton y foto-Fenton en la reducción del COT (Figura 10.1), DQO (Figura 10.2), relación DQO/DBO₅ (Figura 10.3), toxicidad (Figura 10.4), color (Figura 10.5) y coliformes fecales (Figura 10.6). En la Tabla 10.1 se indican las concentraciones de cada uno de los reactivos.

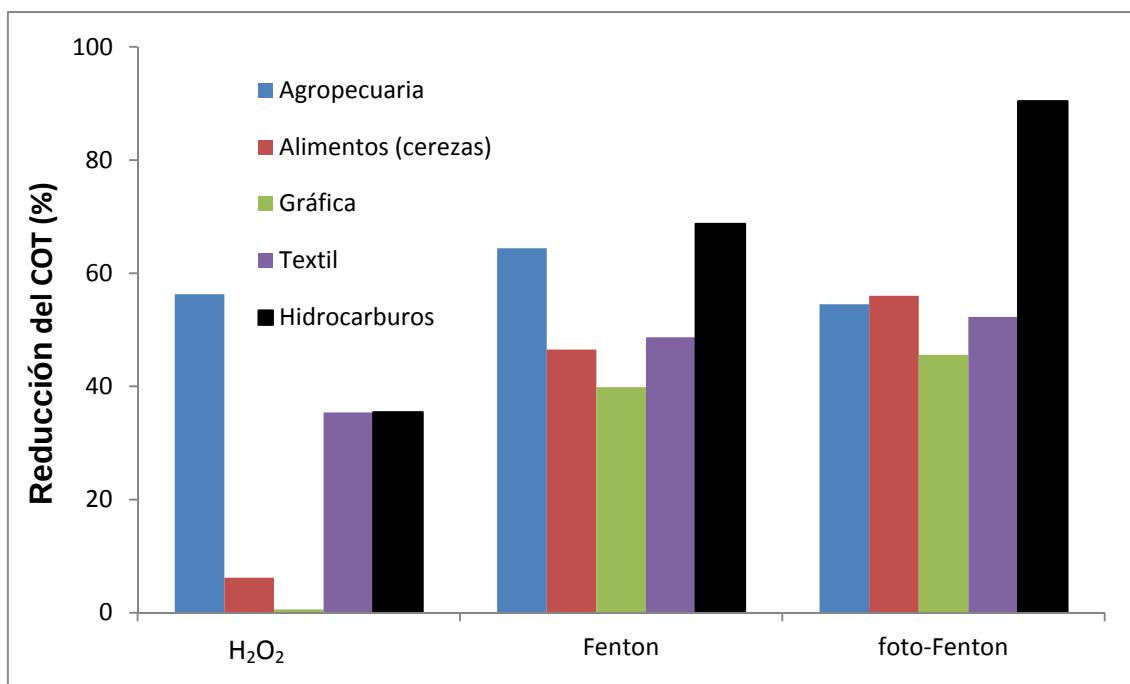


Figura 10.1. Comparación del porcentaje de reducción del COT con los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de las diferentes industrias.

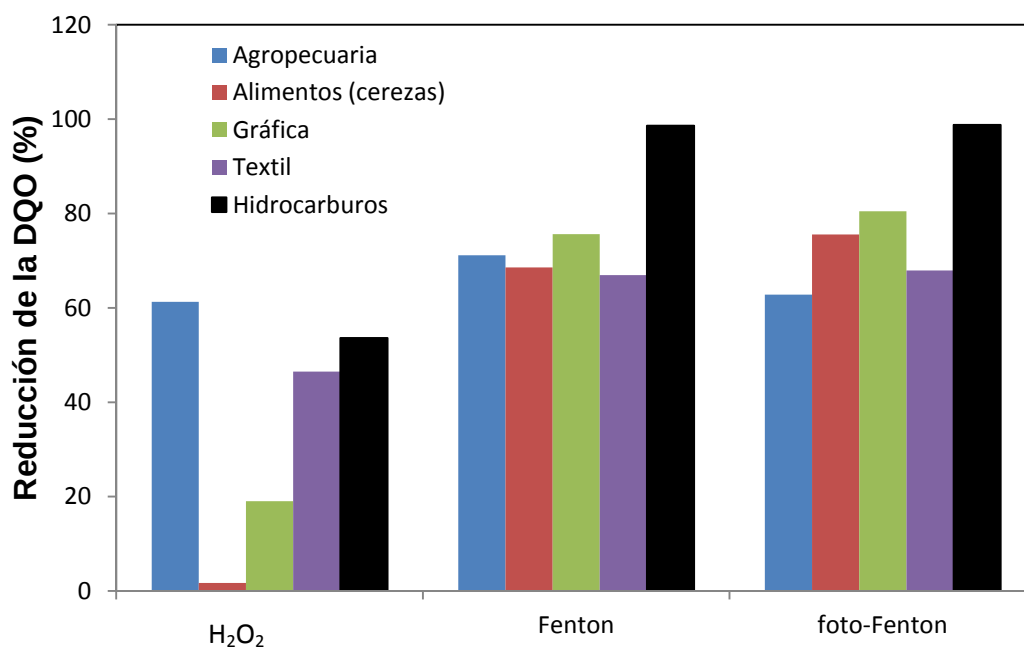


Figura 10.2. Comparación del porcentaje de reducción de la DQO con los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de las diferentes industrias.

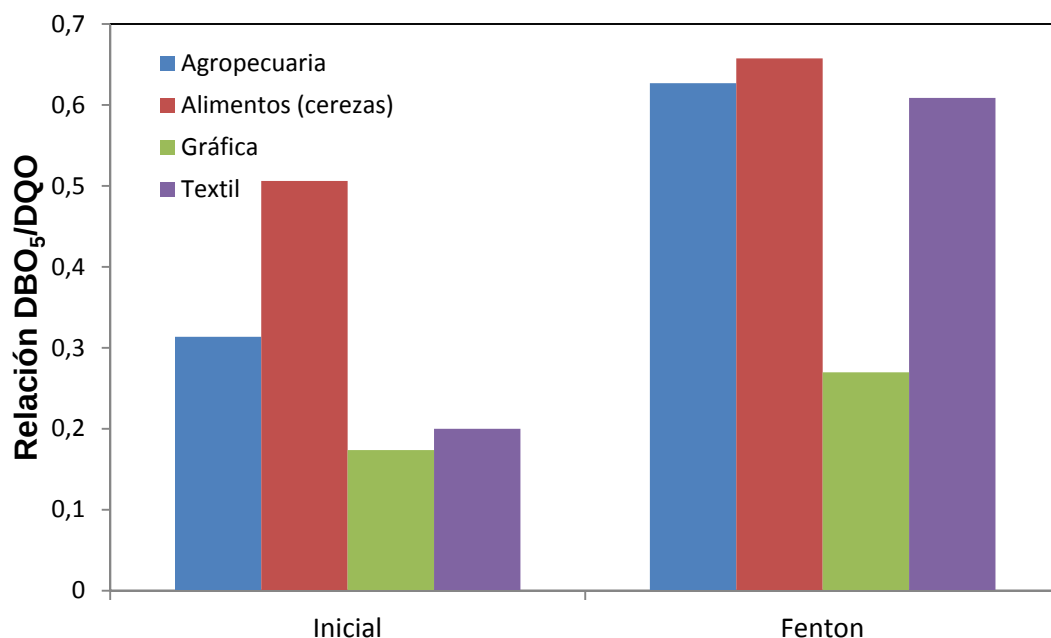


Figura 10.3. Comparación de la evolución de la biodegradabilidad expresada como relación DBO₅/DQO después de los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de las diferentes industrias.

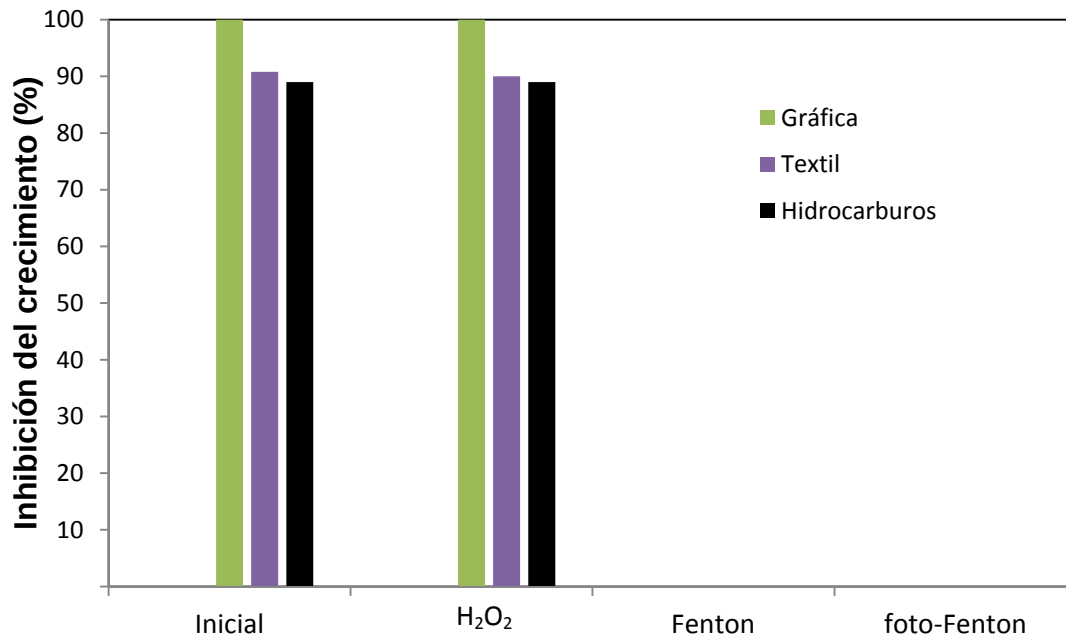


Figura 10.4. Comparación del porcentaje de reducción de la toxicidad con los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de las diferentes industrias.

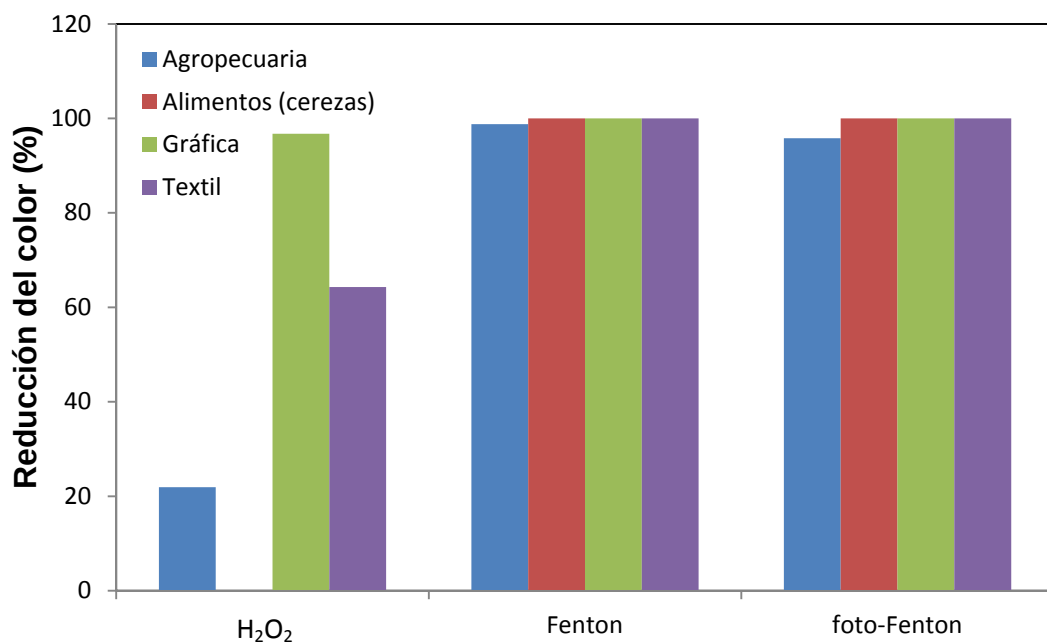


Figura 10.5. Comparación del porcentaje de reducción del color con los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de las diferentes industrias.

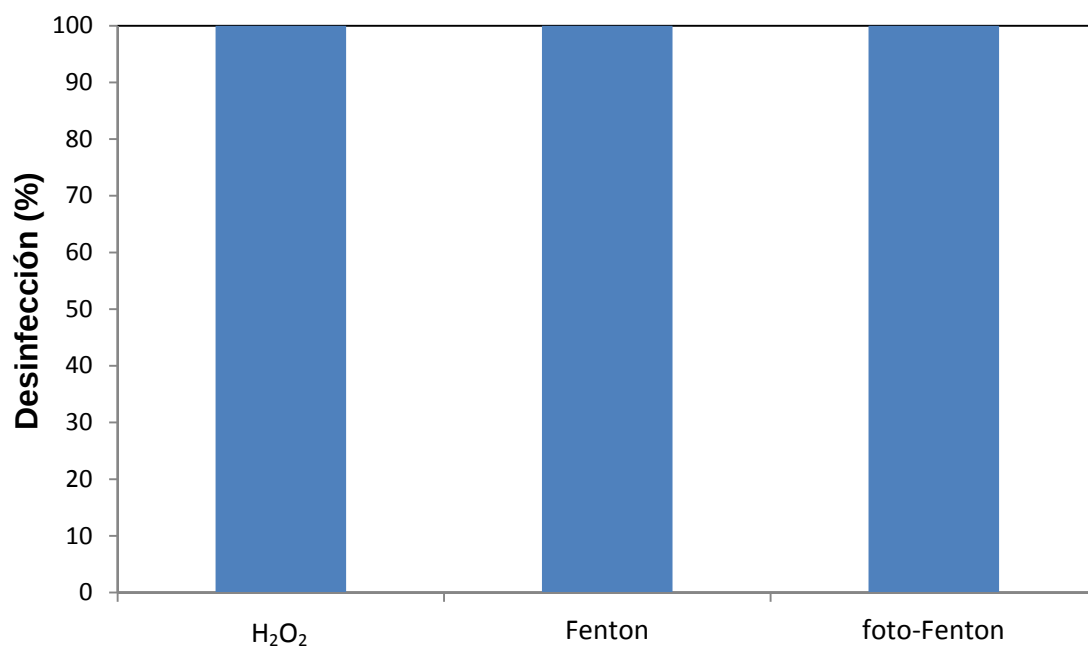


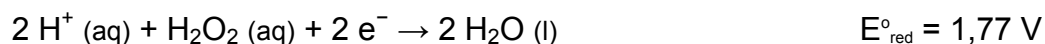
Figura 10.6. Comparación del porcentaje de reducción de la desinfección con los tratamientos de oxidación aplicados a las aguas residuales de la industria agropecuaria.

Tabla 10.1. Relaciones $[H_2O_2]/[COT]$ y $[H_2O_2]/DQO$ iniciales y finales empleando las dosis óptimas en cada industria investigada.

Proceso	$[H_2O_2]$ (mM)	$[Fe^{2+}]$ (mM)	$[H_2O_2]/$ $[COT]$ (mM) (inicial)	$[H_2O_2]/$ $[COT]$ (mM) (degradado)	$DQO/[H_2O_2]$ (inicial)	$[H_2O_2]/DQO$ [mM]/mg (degradado)
Agropecuaria						
H_2O_2	14	0	1,0	2,29	23,2	0,11
Fenton	14	0.7	1,0	2,81	23,2	0,15
Foto-Fenton	14	0.7	1,0	2,20	23,2	0,12
Alimentos (cerezas)						
H_2O_2	50	0	1,0	1,07	34,2	0,03
Fenton	100	2.5	2,0	3,74	17,1	0,19
Foto-Fenton	100	2.5	2,0	4,55	17,1	0,24
Gráfica						
H_2O_2	--	--	1,7	1,72	51,0	0,02
Fenton	200	3	3,4	9,92	25,5	0,32
Foto-Fenton	200	3	3,4	6,30	25,5	0,20
Textil						
H_2O_2	20	0	0,8	1,21	80,0	0,02
Fenton	40	0.8	1,6	3,04	40,0	0,08
Foto-Fenton	40	0.8	1,6	3,27	40,0	0,08
Hidrocarburos						
H_2O_2	200	0	12,1	18,75	11,1	0,33
Fenton	200	1	12,1	38,71	11,1	6,45
Foto-Fenton	200	1	12,1	126,32	11,1	7,41

El H_2O_2 sólo se ha mostrado eficiente en la reducción del COT y DQO de las aguas residuales agropecuarias, textil e hidrocarburos, siendo la eficiencia en la reducción de estos parámetros, en la primera de estas industrias, similar a la del

Fenton. Esto podría ser debido a la presencia de compuestos orgánicos fácilmente oxidables directamente por este oxidante.



Esta eficiencia del H_2O_2 sólo también podría ser debido a la posible presencia de pequeñas concentraciones de metales tales como hierro, cobre, manganeso u otros metales de transición que estén actuando como catalizadores para la formación de radicales $\cdot\text{OH}$. La similitud en la reducción de aquellos parámetros en los estudios realizados con H_2O_2 sólo y Fenton podría ser debido a la presencia de estos metales.

Por otra parte, el H_2O_2 sólo no es eficiente en la eliminación de la toxicidad y relativamente eficiente en la decoloración de algunas aguas industriales.

Por otra parte no se observan significativas diferencias en los parámetros estudiados entre los tratamientos de Fenton y foto-Fenton con las distintas aguas residuales de las industrias gráfica, textil, agropecuaria y alimentaria. La presencia de color puede estar condicionando el efecto de la radiación en el proceso. Sin embargo, para las aguas contaminadas con hidrocarburos, las reacciones de foto-Fenton muestran tener una mayor eficiencia en la reducción del COT

En todas las aguas residuales estudiadas se ha logrado eliminar el color y aumentar la biodegradabilidad mediante el tratamiento de Fenton (Fig. 10.3). Por este método se ha logrado también detoxificar totalmente las aguas residuales provenientes de la industria gráfica, textil e hidrocarburífera. La significativa reducción del COT, DQO y toxicidad ha permitido que la combinación del Fenton con biofiltros pueda ser efectiva para verter todos los residuos industriales estudiados.

En la Tabla 10.1 también se muestra la relación molar $[H_2O_2]/[COT]$ mineralizado, es decir el número de moles de H_2O_2 necesarios para mineralizar un mol de carbono orgánico. De estos resultados se puede deducir que para mineralizar un mol de carbono mediante Fenton de aguas residuales procedentes de hidrocarburos se necesitan 38 moles de H_2O_2 , para las procedentes de la industria gráfica aproximadamente 10, para la de alimentos 4, para la de textil y agropecuaria 3. Estos datos ponen de manifiesto que la facilidad de mineralización por medio de estas técnicas sigue la siguiente secuencia:

Agropecuaria = Textil > Alimentos > Gráfica >>> Hidrocarburos

Estos resultados se pueden relacionar con la mayor concentración de compuestos recalcitrantes en las aguas provenientes de hidrocarburos.

También se ha comparado la eficiencia de estas técnicas en la disminución de la DQO (Tabla 10.1). En este caso la secuencia de eficiencia es similar a la anterior:

Agropecuaria $\approx$ Textil $\approx$ Alimentos > Gráfica >>> Hidrocarburos

Por otra parte, en los estudios realizados se han conseguido niveles de eficiencia en tiempos relativamente cortos. Así para la remoción de la materia orgánica y color que permita verter las aguas residuales de la industria textil y agropecuaria el tiempo de tratamiento ha sido de 30 minutos. En cambio para la industria gráfica y de alimentos se ha requerido un tiempo de reacción mínimo de 1 hora. Por su parte, para las aguas con compuestos hidrocarburíferos se requirió un tiempo mayor de reacción (4 horas). Esto está de acuerdo con la relación H_2O_2/COT observada en la Tabla 1. Donde se ponía de manifiesto el mayor carácter recalcitrante de los compuestos presentes en esta agua.

Otro aspecto a destacar de los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral es que los lodos generados después de los procesos avanzados de oxidación como las reacciones de Fenton y foto-Fenton se encuentran entre 0.4 a 0.43 kg/m³. Es decir alrededor del 80% menos de los lodos que se generan en tratamientos convencionales (no menos de 2.17 kg/m³ de agua tratada) como el de coagulación-floculación con sulfato de aluminio. Además los análisis realizados a los lodos generados después del tratamiento por reacciones de Fenton mostraron que éstos no son tóxicos, no muestran riesgo biológico, ni son corrosivos, explosivos, ni inflamables. Esto permitiría reducir los costes de gestión final de los lodos.

A continuación se destacan otros aspectos importantes logrados en el tratamiento específico de las distintas aguas residuales estudiadas.

10.1. Industria agropecuaria

- Con los tratamientos aplicados se ha logrado la eliminación total de las bacterias aerobias y anaerobias presentes, lo que no se consigue con los procesos de desinfección convencionales utilizados hasta ahora.

10.2. Industria de alimentos

- El tratamiento de Fenton es significativamente eficiente para la reducción del COT de la mayoría de estas aguas residuales.

10.3. Industria gráfica y textil

- La decoloración de los efluentes de las industrias textiles y gráficas se alcanzó en menos de 30 minutos de reacción al dosificar cantidades óptimas de los reactivos de Fenton.

- El índice de biodegradabilidad de los efluentes de las industrias textil y gráfica fueron incrementados de forma que la primera llegó a ser altamente biodegradable, mientras que en la segunda la reducción del COT, DQO y toxicidad fue suficiente para que sus efluentes fueran perfectamente asimilados por un posterior tratamiento mediante biofiltros con los que se alcanzaron los niveles permitidos para su vertido.

10.4. Aguas contaminadas con hidrocarburos

- El proceso de foto-Fenton presentó una alta eficiencia en la mineralización (90% de remoción de COT) de los compuestos aromáticos presentes en las aguas contaminadas tanto con diesel y gasolina, como en las aguas contaminadas con compuestos BTXs. Por otro lado, los compuestos alifáticos del diesel fueron mineralizados hasta un 79% por el proceso de Fenton no siendo mejorada esta eficiencia mediante foto-Fenton.

10.5. Filtros biológicos

El uso de biofiltros como un post-tratamiento después de aplicar los procesos avanzados de oxidación ha permitido alcanzar los valores límites para verter los efluentes de las industrias gráficas, textiles y de alimentos. De esta forma se ha logrado reducir el consumo de los reactivos de Fenton e incrementar la eficiencia de remoción de materia orgánica y color. A continuación se presentan las conclusiones obtenidas de la investigación realizada sobre los filtros biológicos de balsa (*Ochroma pyramidale*) y palmera (*Phoenix canariensis*) así como los filtros de zeolita y arena.

- Los filtros biológicos con lecho filtrante de balsa utilizados en el tratamiento del efluente de la industria gráfica permitieron incrementar al menos en un

30% la remoción de la materia orgánica con respecto a la remoción alcanzada con solo el proceso de Fenton. Además, a diferencia del filtro de arena, el de triturado de palmera fue capaz de destoxificar la muestra, probablemente por una combinación de degradación y adsorción.

- Los filtros biológicos de balsa y palmera empleados para el tratamiento del efluente de la industria agropecuaria tanto utilizados como pre- y post-tratamiento no remueven significativamente la materia orgánica ni el color presente en el efluente.
- Los filtros biológicos con lecho de balsa han permitido eliminar el 30 % de la materia orgánica (30%) de los efluentes obtenidos al procesar cerezas y tomates. Sin embargo para efluentes con mayor contenido de materia orgánica como el que se obtiene del procesamiento de fresas, estos sistemas no parecen significativamente eficientes.
- Los filtros de arena permiten la remoción total de los sólidos suspendidos y del color de efluentes de la industria textil. El filtrado del efluente previo al tratamiento con reactivos de Fenton incrementó la remoción del COT de 64% a 94% y la DQO de 80% a 94%, poniendo de manifiesto la importancia de la remoción de sólidos en suspensión como tratamiento previo. Los biofiltros con triturado de hoja de palmera no eliminaron el color del efluente.

10.6 Evaluación de costes

Finalmente en relación al balance económico de los tratamientos planteados en la presente Tesis Doctoral hay que indicar que:

- En la industria textil, la combinación obtenida de Fenton + biofiltros es más efectiva y económica que la actualmente utilizada.

- En la industria agropecuaria el tratamiento de Fenton incrementa al doble el costo del tratamiento actual, pero es indispensable para eliminar la concentración de patógenos en las aguas de vertido.
- En las industrias gráficas y de alimentos los costes de los métodos planteados son también más del doble que los actualmente utilizados. Sin embargo, los niveles de eficiencia obtenidos con los métodos propuestos permiten alcanzar todos los parámetros de control establecidos por la legislación, los cuales no se cumplen actualmente.
- Por último, como se ha indicado en el capítulo 9, actualmente no se aplica ningún tipo de tratamiento a las aguas residuales hidrocarburíferas. En el presente trabajo se han establecido las condiciones y los costes para el tratamiento mediante Fenton de forma que las aguas finales sean inocuas.